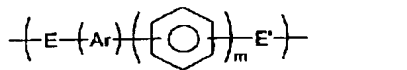


CONV to US 2004/0242710, 6828353,
6969755

(19) 日本国特許庁 (J P)



特出願公表番号

2002-524631

02-524631A)

4年8月6日(2002.8.6)

(51) Int.Cl.⁷

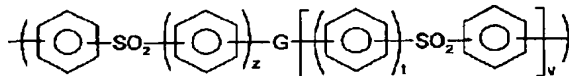
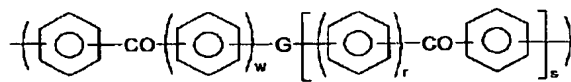
C 08 J 5/22

B 01 D 53/22

71/66

C 08 G 65/38

65/48



テマコード* (参考)

III 3Z 4D006

4F071

4J005

4J030

5H026

54 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特

(86) (22) 出願日 平

(85) 翻訳文提出日 平

(86) 国際出願番号 P

(87) 国際公開番号 W

(87) 国際公開日 平

(31) 優先権主張番号 9

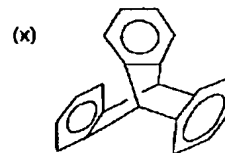
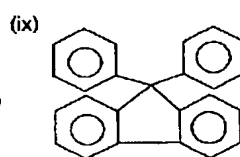
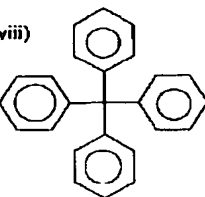
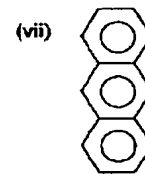
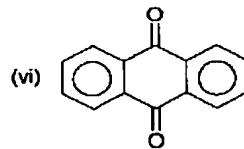
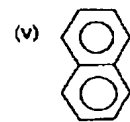
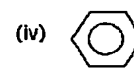
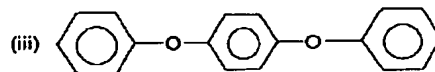
(32) 優先日 平

(33) 優先権主張国 イ

(31) 優先権主張番号 9

(32) 優先日 平

(33) 優先権主張国 イ



7 ニュファクチャリング

MANUFACTUR I

3D

5 4QD ランカシャ

7 リーブリーズ ビー.

1 ヒルハウス インタ

7 トレックス テクノロ

1 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオン交換ポリマー

(57) 【要約】

式 (I) の部分、及び/または式 (I I)、及び/または式 (I I I) を含む高分子電解質膜のためのイオン交換ポリマーに関する。単位 I、I I 及び/または I I I の少なくともいくつかはスルホン化され、単位 I、I I、I I I のフェニル部分は独立して任意に置換され、かつ任意に架橋され、m、r、s、t、v、w、z は独立してゼロまたは正の整数を表し、E 及び E' は独立し

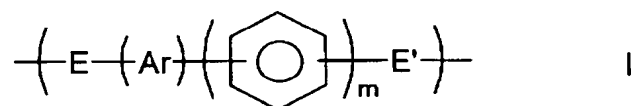
て酸素原子または硫黄原子または直接結合を表し、G は酸素原子もしくは硫黄原子、または直接結合、または -O-Ph-O- 部分を表し、前記 Ph はフェニル基を示し、Ar はその 1 つ以上のフェニル部分を介して隣接する部分に結合される部分 (i) ~ 部分 (x) の一つから選択される。

【化 30】

【特許請求の範囲】

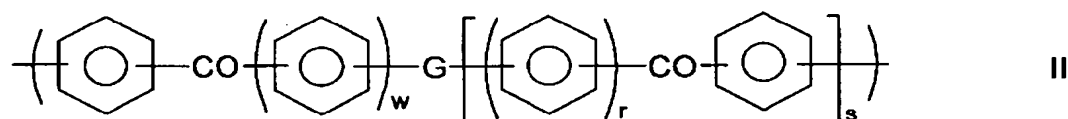
【請求項1】 下記式Iの部分と、

【化1】



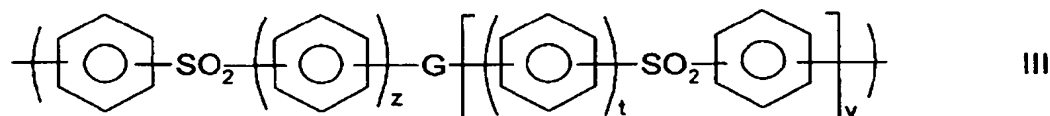
及び／または、下記式IIの部分と、

【化2】



及び／または、下記式IIIの部分と

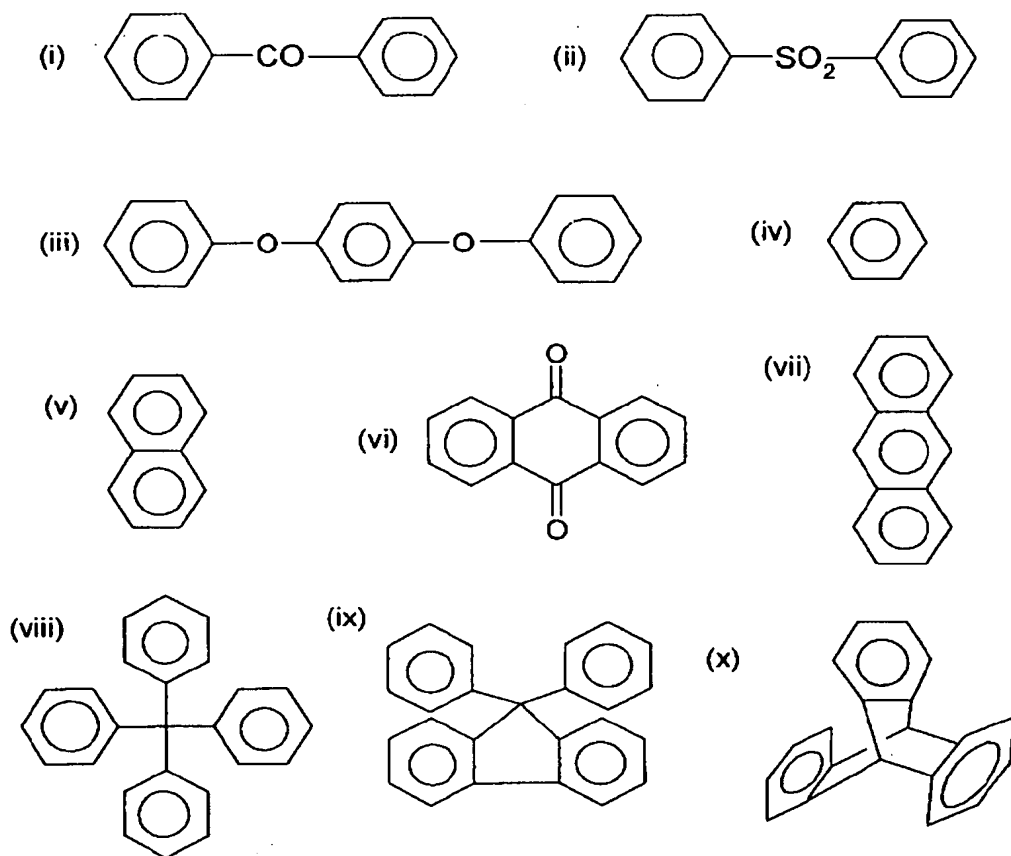
【化3】



を備えたポリマーを含む高分子電解質膜であって、

前記式中、単位I、単位II及び／又は単位IIIの少なくともいくつかはスルホン化され、単位I、II、IIIのフェニル部分は独立して任意に置換され、かつ任意に架橋され、m、r、s、t、v、w及びzは独立してゼロまたは正の整数を表し、E及びE'は独立して酸素原子または硫黄原子または直接結合を表し、Gは酸素原子もしくは硫黄原子、または直接結合、またはPhがフェニル基を表す-O-Ph-O-部分を表し、さらにArはその1つ以上のフェニル部分を介して隣接する部分に結合される下記の部分(i)～(x)のうちの1つから選択されるものである高分子電解質膜。

【化4】



【請求項 2】 単位 I、単位 I I 及び／又は単位 I I I の少なくともいくつか、イオン交換サイトを備えるために官能基化される請求項 1 に記載の式 I の部分、及び／又は式 I I の部分、及び／又は式 I I I の部分を有するポリマーを含む高分子電解質膜。

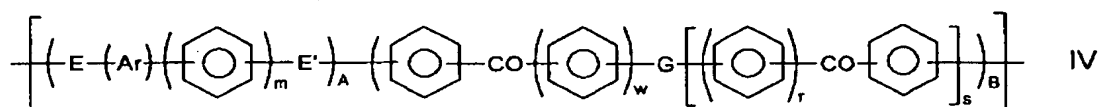
【請求項 3】 前記ポリマーが結晶性である請求項 1 または 2 に記載の膜。

【請求項 4】 「a」は、前記ポリマーにおける式 I のモル%を表し、「b」は前記ポリマーにおける式 I I のモル%を表し、「c」は前記ポリマーにおける式 I I I のモル%を表し、a は 45～100 の範囲の値であり、b 及び c の合計は 0～55 の範囲の値である請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の膜。

【請求項 5】 前記ポリマーが実質的に部分 I、部分 I I 及び／又は部分 I I I からなる請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の膜。

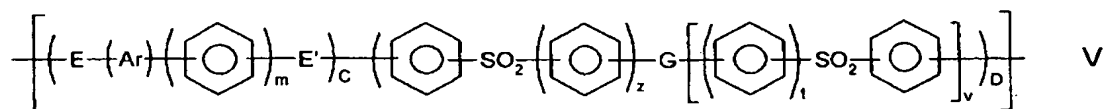
【請求項 6】 前記ポリマーが、下記一般式 I V の反復単位を有するホモポリマーであるか、

【化 5】



または、下記一般式Vの反復単位を有するホモポリマーであるか、

【化6】



または、式IV及び／または式Vの少なくとも2つの異なる単位を含むランダムコポリマーまたはブロックコポリマーであり、

前記式中、A、B、C及びDは独立して0または1を表す請求項1乃至5のいずれか1項に記載の膜。

【請求項7】 前記ポリマーが式IVの少なくとも1つの反復単位を含む請求項6に記載の膜。

【請求項8】 前記ポリマーが、

E及びE'は酸素原子を表し、Gは直接結合を表し、Arは構造(iv)の部分を表し、mは1を表し、wは1を表し、sはゼロを表し、A及びBは1を表す式IVの第1の反復単位と、

E及びE'は酸素原子を表し、Arは構造(i)の部分を表し、mは0を表し、Cは1を表し、zは1を表し、Gは直接結合を表し、vは0を表し、Dは1を表す式Vの第2の反復単位とを含むコポリマーである請求項6に記載の膜。

【請求項9】 前記ポリマーが、E及びE'は酸素原子を表し、Gは直接結合を表し、Arは構造(iv)の部分を表し、mは1を表し、wは1を表し、sはゼロを表し、A及びBは1を表す式IVの第1の反復単位を含むコポリマーである請求項6に記載の膜。

【請求項10】 前記ポリマーが、E及びE'は酸素原子を表し、Gは直接結合を表し、Arは構造(iv)の部分を表し、mは1を表し、wは1を表し、sは

0を表し、A及びBは1を表す式IVの第1の反復単位と、Eは酸素原子を表し、E'は直接結合を表し、Arは構造(i)の部分を表し、mはゼロを表し、Aは1を表し、Bは0を表す式IVの第2の反復単位とを含むコポリマーである請求項6に記載の膜。

【請求項11】 前記ポリマーが、

(a') E及びE'は酸素原子を表し、Gは直接結合を表し、Arは構造(iv)の部分を表し、m及びsはゼロを表し、wは1を表し、A及びBは1を表す式IVの単位、または、

(b') Eは酸素原子を表し、E'は直接結合を表し、Arは構造(i)の部分を表し、mはゼロを表し、Aは1を表し、Bはゼロを表す式IVの単位のいずれかである第1の反復単位と、

(c') E及びE'は酸素原子を表し、Gは直接結合を表し、Arは構造(iv)の部分を表し、mは1を表し、wは1を表し、sはゼロを表し、A及びBは1を表す式IVの単位、または

(d') Eは酸素原子を表し、E'は直接結合を表し、Gは直接結合を表し、Arは構造(iv)の部分を表し、m及びsはゼロを表し、wは1を表し、A及びBは1を表す式IVの単位のいずれかである第2の反復単位とを含むコポリマーである請求項6に記載の膜。

【請求項12】 前記ポリマーが、項(a')または項(b')に記載の反復単位を項(c')に記載の反復単位と組み合わせて有する請求項11に記載の膜。

【請求項13】 以下から選択される第1の反復単位、すなわち、

(a) E及びE'は酸素原子を表し、Gは直接結合を表し、Arは構造(iv)の部分を表し、m及びsはゼロを表し、wは1を表し、A及びBは1を表す式IVの単位、

(b) Eは酸素原子を表し、E'は直接結合を表し、Arは構造(i)の部分を表し、mはゼロを表し、Aは1を表し、Bはゼロを表す式IVの単位、

(c) E及びE'は酸素原子を表し、Gは直接結合を表し、Arは構造(iv)の部分を表し、m及びvはゼロを表し、zは1を表し、C及びDは1を表す式Vの単位、

(d) Eは酸素原子を表し、E'は直接結合を表し、Arは構造(i i)の部分を表し、mは0を表し、Cは1を表し、Dは0を表す式Vの単位、または、

(e) E及びE'が酸素原子を表し、Arは構造(i)を表し、mは0を表し、Cは1を表し、Zは1を表し、Gは直接結合を表し、vは0を表し、Dは1を表す式Vの単位と、

以下から選択される第2の反復単位、すなわち、

(f) E及びE'が酸素原子を表し、Gは直接結合を表し、Arは構造(i v)の部分を表し、mは1を表し、wは1を表し、sはゼロを表し、A及びBは1を表す式IVの単位、

(g) Eは酸素原子を表し、E'は直接結合であり、Gは直接結合を表し、Arは構造(i v)の部分を表し、m及びsはゼロを表し、wは1を表し、A及びBは1を表す式IVの単位、

(h) E及びE'は酸素原子を表し、Gは直接結合を表し、Arは構造(i v)の部分を表し、mは1を表し、zは1を表し、vは0を表し、C及びDは1を表す式Vの単位、及び

(i) Eは酸素原子を表し、E'は直接結合を表し、Gは直接結合を表し、Arは構造(i v)の部分を表し、m及びvはゼロを表し、zは1を表し、C及びDは1を表す式Vの単位とからなる請求項6に記載の膜。

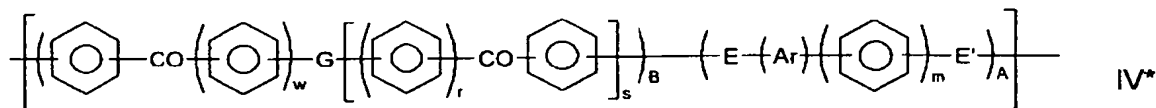
【請求項14】 前記第2の単位が、E及びE'が酸素原子を表し、Gは直接結合を表し、Arは構造(v)の部分を表し、mは0を表し、wは1を表し、sはゼロを表し、A及びBは1を表す式IVの単位、または、E及びE'が酸素原子を表し、Gは直接結合であり、Arは構造(v)の部分を表し、mはゼロを表し、zは1を表し、vは0を表し、c及びdは1を表す式Vの単位のうちから選択される請求項6乃至13のいずれか1項に記載の膜。

【請求項15】 前記コポリマーが、単位(b)、単位(d)または単位(e)のうちから選択される第1の反復単位と、単位(f)または単位(h)のうちから選択される第2の反復単位とを組み合わせる有する請求項13または14に記載の膜。

【請求項16】 前記ポリマーが、下記一般式IV^{*}の反復単位を有するホモポ

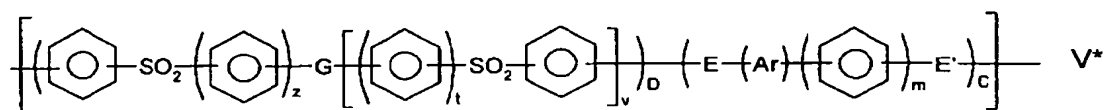
リマー、

【化7】



または、下記一般式V^{*}の反復単位を有するホモポリマーであるか、

【化8】



または、式IV^{*}及び／または式V^{*}の少なくとも2つの異なる単位を有するランダムコポリマーまたはブロックコポリマーであり、式中、A、B、C及びDは独立して0または1を表す請求項1乃至5のいずれか1項に記載の膜。

【請求項17】 前記ポリマーが、Eは直接結合を表し、E'は酸素原子を表し、Gは直接結合を表し、w、s及びmは0を表し、A及びBは1を表す式IV^{*}の反復単位、及び／または、Eは直接結合を表し、E'は酸素原子を表し、Gは直接結合を表し、z、v及びmは0を表し、C及びDは1を表す式V^{*}の反復単位を含む請求項16に記載の膜。

【請求項18】 式IV^{*}または式V^{*}の反復単位、及び請求項13に記載の単位(a)～(i)のいずれかを含む請求項17に記載の膜。

【請求項19】 前記ポリマーがポリマー鎖内に少なくともいくつかのケトン部分を含む請求項1乃至18のいずれか1項に記載の膜。

【請求項20】 前記ポリマーがビフェニレン部分を含む請求項1乃至19のいずれか1項に記載の膜。

【請求項21】 前記ポリマーがーOービフェニレンーOー部分を含む請求項1乃至20のいずれか1項に記載の膜。

【請求項22】 前記ポリマーがーOーナフタレンーOー部分を含む請求項1乃至20のいずれか1項に記載の膜。

至21のいずれか1項に記載の膜。

【請求項23】 前記ポリマーが少なくとも144°Cのガラス転移温度（ T_g ）を有する請求項1乃至22のいずれか1項に記載の膜。

【請求項24】 前記ガラス転移温度が少なくとも154°Cである請求項23に記載の膜。

【請求項25】 前記ポリマーが少なくとも0.3のインヘレント粘度を有する請求項1乃至24のいずれか1項に記載の膜。

【請求項26】 燃料電池用である請求項1乃至25のいずれか1項に記載の膜。

【請求項27】 電気分解装置用である請求項1乃至26のいずれか1項に記載の膜。

【請求項28】 請求項1乃至25のいずれか1項に記載の高分子電解質膜を組み込んだ燃料電池。

【請求項29】 請求項1乃至25のいずれか1項に記載の高分子電解質膜を組み込んだ電気分解装置。

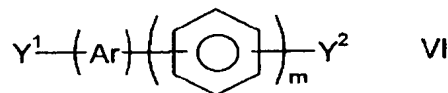
【請求項30】 請求項1乃至25のいずれか1項に記載の高分子電解質膜を組み込んだガス拡散電極。

【請求項31】 請求項1乃至25のいずれか1項に記載の新規なポリマー。

【請求項32】 請求項1乃至25のいずれか1項に記載のポリマーを調製するための方法であって、

(a) 一般式VIの化合物を重縮合すること、

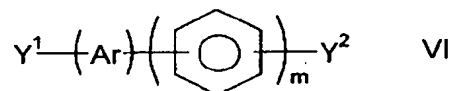
【化9】



(式中、 Y^1 はハロゲン原子または-EH基を表し、 Y^2 はハロゲン原子を表すか、または Y^1 がハロゲン原子を表す場合には、 Y^2 はE'H基を表す)、
または、

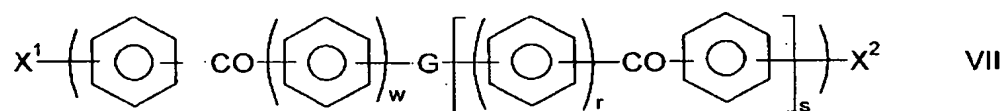
(b) 下記一般式V I の化合物を

【化10】



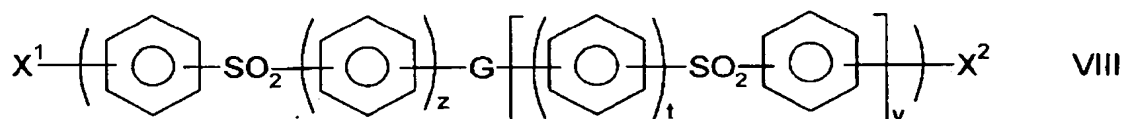
下記化学式V I I の化合物、

【化11】



及び／または、下記化学式V I I I の化合物と共に重縮合すること、

【化12】



(式中、 Y^1 はハロゲン原子または $-E^1H$ 基 (または、適当であれば $-E'^1H$) を表し、かつ Y^2 はハロゲン原子または $-E'^2H$ 基を表し、かつ X^2 は別のハロゲン原子または $-E'^2H$ 基 (または、適当であれば $-E^2H$) の1つを表す)、及び、

(c) (a) に記載された工程の生成物を項 (b) に記載される工程の生成物と任意に共重合させることを備え

(式中、単位V I、単位V I I 及び／又は単位V I I I のフェニル部分は任意に置換され、化合物V I、化合物V I I 及び／又は化合物V I I I は任意にスルホン化され、 Ar , m , w , r , s , z , t , v , G , E , E' は、 E , E' が直接結合を表さないこと以外は請求項1乃至20のいずれか1項に記載のものと同様である)、

また、前記方法は前記ポリマーを調製するために、任意に項（a）、項（b）及び／又は項（c）に記載される反応生成物をスルホン化及び／又は架橋処理を行うことを含む方法。

【請求項33】 スルホン化が濃硫酸中、高温下にて行われる請求項31に記載の方法。

【請求項34】 請求項1乃至24のいずれか1項に記載の新規なポリマー自身（ポリマーがスルホン化されていないことを除く）。

【発明の詳細な説明】

【0001】

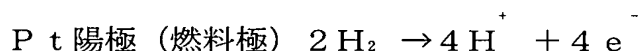
本発明はイオン交換ポリマーに関し、特にスルホン化ポリマー、例えば、スルホン化ポリアリールエーテルケトン、ポリアリールエーテルスルホン及び／又は前記の共重合体に関するが、これらに限られるわけではない。本発明の好ましい実施の形態は、例えばこのようなポリマー用いて形成された高分子電解質膜燃料電池のようなイオン伝導膜に関する。また、本発明は新規な非スルホン化ポリアリールエーテルケトン及び／又は前記スルホン化ポリマーを調製するために使用されるポリアリールエーテルスルホンと、ここに記載されるポリマーを調製するための工程とに関する。

【0002】

添付図面の図1に示される高分子電解質膜燃料電池（PEMFC）は、白金触媒の層4と電極6とによって両面を挟まれた水素イオン伝導高分子電解質膜（PEM）の薄板2を備え得る。層2，4，6は1mm未満の厚さを有する膜電極アセンブリ（MEA）を形成する。

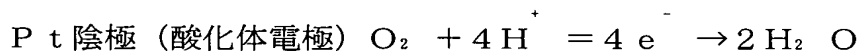
【0003】

PEMFCにおいて、水素は以下の電気化学反応をもたらす陽極（燃料極）にて導入される。



水素イオンは伝導PEMを介して陰極へ移動する。同時に、酸化剤が陰極（酸化剤電極）に導入され、該陰極では以下の電気化学反応が起こる。

【0004】



したがって、電子及び陽子が消費されて、水及び熱が生成される。外部回路を介して2つの電極を接続することにより、回路に電流が流れ、電池から電力が取り出される。

【0005】

米国特許第5561202号（ヘキスト（Hoechst））は、スルホン化芳香族ポリエーテルケトンからPEMを生成することを開示している。スルホン

酸部分のスルホン基の少なくとも5%が塩化スルホニル基に変換され、その後、少なくとも1つの架橋可能な置換基またはさらなる官能基を含むアミンと反応される。次に芳香族スルホンアミドは単離され、有機溶媒溶液中に溶解され、膜に変換され、その後、膜中の架橋可能な置換基は架橋処理される。本発明は、高分子固体電解質として使用するのに適したイオン伝導膜を提供する。前記イオン伝導膜は十分な化学安定性を有し、適当な溶媒に可溶であるポリマーから生成され得る。

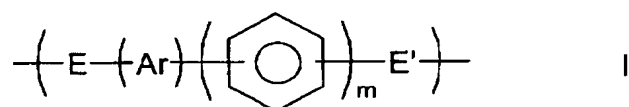
【0006】

公知のPEMFCに関する課題の一つは、高い温度において所望の特性を有し、かつ安価に製造できるPEMを提供することにある。

本発明の目的は、PEMに関する課題に対処することにある。

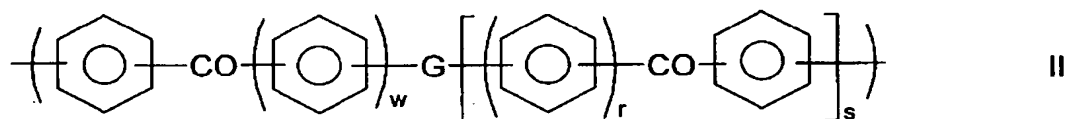
本発明の第1の態様によると、下記の式Iの部分、

【化13】



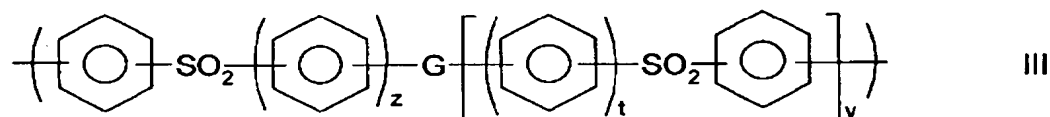
及び／または、下記の式IIの部分

【化14】



及び／または、下記の式IIIの部分

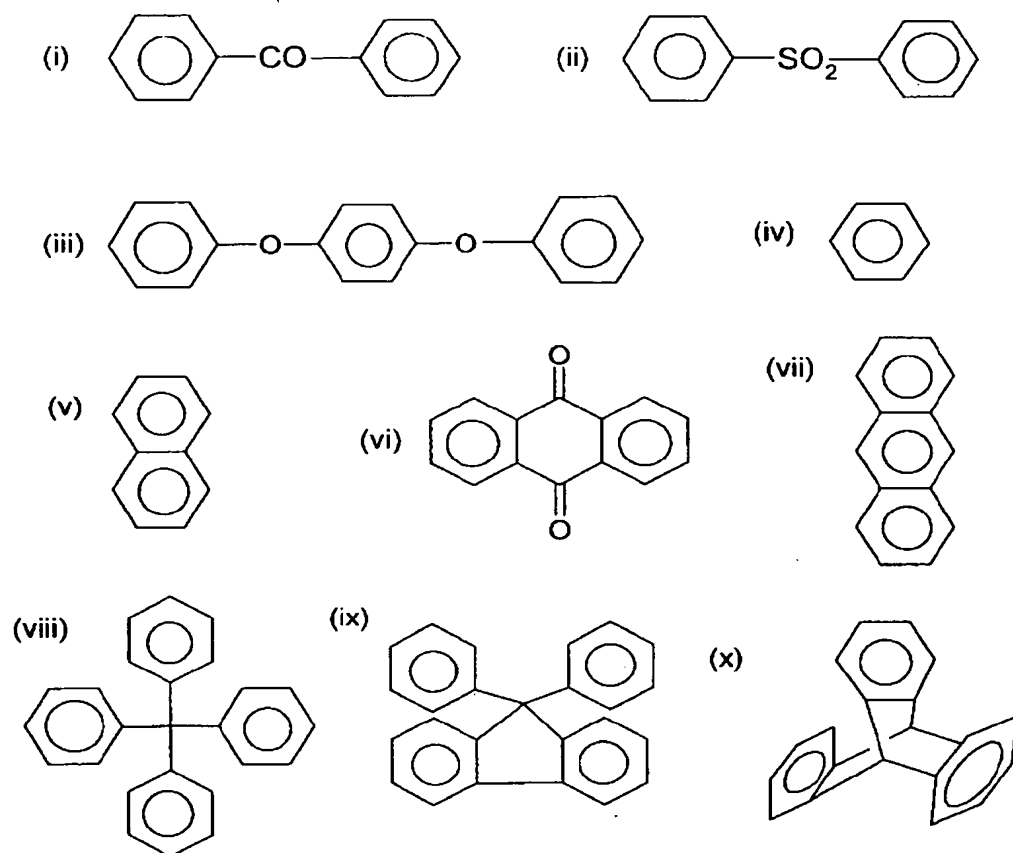
【化15】



を有するポリマーを含む高分子電解質膜が提供される。

前記式中、単位 I、単位 II 及び／又は単位 III の少なくともいくつかはスルホン化され、単位 I、II、III のフェニル部分は独立して任意に置換され、かつ任意に架橋され、m、r、s、t、v、w 及び z は独立して E' は独立して酸素原子または硫黄原子または直接結合を表し、G は酸素原子もしくは硫黄原子、または直接結合、または $-O-Ph-O-$ 部分を表し、前記 Ph はフェニル基を示し、Ar はその 1 つ以上のフェニル部分を介して隣接する部分に結合される以下の部分 (i) ~ 部分 (x) の一つから選択される。

【化 16】



【0007】

本発明は、前記第 1 の態様に従って記載されたように、式 I の部分及び／又は式 II の部分及び／又は式 III の部分を有するポリマーを含む高分子電解質膜に関し、単位 I、単位 II 及び／又は単位 III の少なくともいくつかは、イオン交換サイトを備えるために官能基化される。好ましくは、前記イオン交換サイ

トを備えるために、ポリマーはスルホン化、リン酸化、カルボキシル化、第4級アミノアルキル化、またはクロロメチル化され、さらに $-\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{NR}_3^{20+}$ を得るよう任意に変更されて、カチオンまたはアニオン交換膜を提供する。前記 R^{20} はアルキルまたは $-\text{CH}_2\text{NAr}_3^{x+}$ であり、前記 Ar^x は芳香族化合物（アレーン）である。なおさらに、芳香族化合物部分は、既存の方法により容易に合成されて、ポリマー上に $-\text{OSO}_3\text{H}$ 及び $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ カチオン型交換サイトを生成する水酸基を含み得る。この型のイオン交換サイトは国際特許出願公開第WO95/08581号に記載されるように提供され得る。

【0008】

スルホン化の対象標準は、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 基を有する置換の対象標準を含み、Mは、当然イオン化を考慮して、以下のグループ、すなわち H 、 NR_4^{y+} から選択される1つ以上の成分を表す。前記式中、 R^y は H 、 C_1 、 $-\text{C}_4$ アルキル、またはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属、または第8亜族の金属、好ましくは H 、 NR_4^+ 、 Na 、 K 、 Ca 、 Mg 、 Fe 、及び Pt を表す。好ましくは、Mは H を表す。この種のスルホン化は国際特許出願公開第WO96/29360号に記載されるように提供され得る。

【0009】

本明細書において特に言及しないかぎり、フェニル部分は、結合される部分への1, 4-または1, 3-架橋、特に1, 4-架橋を有し得る。

前記ポリマーは、1つ以上の異なる種類の式Iの反復単位、1つ以上の異なる種類の式IIの反復単位、及び1つ以上の異なる種類の式IIIの反復単位を含み得る。

【0010】

前記部分I, II, IIIは、好ましい反復単位である。ポリマー中において、単位I、単位II及び／又は単位IIIは、互いに適切に結合している。すなわち、単位I、単位II、及び単位IIIの間には他の原子または基は結合されていない。

【0011】

単位I、単位IIまたは単位IIIにおけるフェニル部分が任意に置換される

場合、該フェニル部分は1つ以上のハロゲン、特にフッ素及び塩素原子、またはアルキル、シクロアルキル、またはフェニル基により任意に置換され得る。好ましいアルキル基は C_{1-10} 、特に C_{1-4} アルキル基である。好ましいシクロアルキル基は、シクロヘキシルと、例えばアダマンチルのような多環基 (multicyclic group) とを含む。いくつかの場合において、ポリマーの架橋に任意の置換基が用いられ得る。例えば、炭化水素の任意の置換基が官能基化、例えばスルホン化され、架橋反応を引き起こされ得る。好ましくは、前記フェニル部分は未置換である。

【0012】

単位 I、単位 II または単位 III におけるフェニル部分の任意の置換基の別の基は、アルキル、ハロゲン、 y がゼロ以上の整数である C 、 F_{2y+1} 、 $O-R^q$ (R^q はアルキル、ペルフルオロアルキル及びアリールから成る群から選択される)、 $CF=CF_2$ 、 CN 、 NO_2 及び OH を含む。トリフルオロメチル化されたフェニル部分が好ましい状況もあり得る。

【0013】

前記ポリマーが架橋処理される場合、ポリマーは高分子電解質膜としての特性を改良するため、例えば水中における膨潤性を減少させるために適当に架橋処理される。架橋を行うためには、任意の適当な手段が用いられ得る。例えば、 E が硫黄原子を表す場合は、ポリマー鎖間の架橋は、それぞれの鎖上の硫黄原子を介して行われ得る。これに代わって、前記ポリマーは米国特許第 5561202 号に記載されるスルホンアミドブリッジによって架橋されてもよい。別の代替手段としては、欧州特許出願公開第 EP-A-0008895 号に記載される架橋処理がある。

【0014】

しかしながら、第 1 の態様または第 2 の態様に従った (一部が) 結晶性であるポリマーは、高分子電解質膜として用いられ得る物質を生成するために架橋を行う必要がない。このようなポリマーは架橋ポリマーよりも調製が容易であり得る。このように、第 1 及び／又は第 2 の態様の前記ポリマーは結晶性であり得る。好ましくは、前記ポリマーは記載されるように任意に架橋処理されない。

【0015】

w及び／またはzがゼロより大きい場合、式I I及び／又は式I I Iの反復単位において、各フェニレン部分は独立して他の部分への1, 4-または1, 3-結合を有し得る。好ましくは、前記フェニレン部分は1, 4-結合を有する。

【0016】

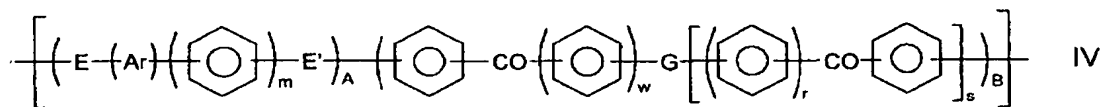
好ましくは、前記ポリマーのポリマー鎖は-S-部分を含まない。好ましくは、Gは直接結合を表す。

好ましくは、「a」は、前記ポリマーにおける式Iのモル%を表し、好ましくは、各単位Iは同一である。「b」は前記ポリマーにおける式I Iのモル%を表し、好ましくは、各単位I Iは同一である。「c」は前記ポリマーにおける式I I Iのモル%を表し、好ましくは、各単位I I Iは同一である。好ましくは、aは、45～100の範囲、より好ましくは45～55の範囲、特に48～52の範囲にある。好ましくは、b及びcの合計は0～55の範囲、より好ましくは45～55の範囲、特に48～52の範囲にある。好ましくは、a対b及びcの合計の比率は0.9～1.1の範囲にあり、より好ましくは約1である。好ましくは、a、b及びcの合計は、少なくとも90であり、好ましくは、少なくとも95であり、より好ましくは少なくとも99、特に約100である。好ましくは、前記ポリマーは実質的に部分I、部分I I及び／又は部分I I Iからなる。

【0017】

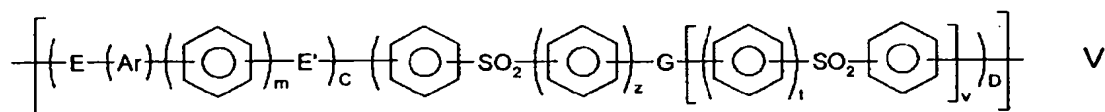
前記ポリマーは、一般式I Vの反復単位を有するホモポリマーであるか、

【化17】



または、一般式Vの反復単位を有するホモポリマーであるか、

【化18】

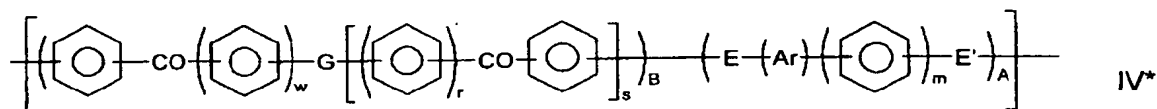


または、式IV及び／または式Vの少なくとも2つの異なる単位を含むランダムコポリマーまたはブロックコポリマーであり得る。

式中、A、B、C及びDは独立して0または1を表し、E、E'、G、Ar、m、r、s、t、v、w及びzは本願中のいずれかの文に記載されているのと同様である。

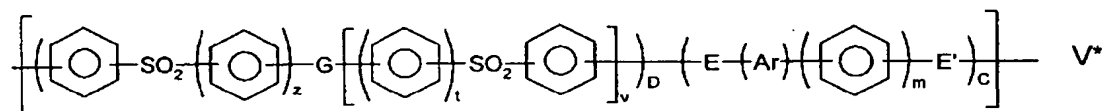
上述した単位IV及び／又は単位Vを含むポリマーの代わりとして、前記ポリマーは一般式IV^{*}の反復単位を有するホモポリマーであるか、

【化19】



または、一般式V^{*}の反復単位を有するホモポリマーであるか、

【化20】



または、式IV^{*}及び／または式V^{*}の少なくとも2つの異なる単位を有するランダムコポリマーまたはブロックコポリマーであり得る。式中、A、B、C及びDは独立して0または1を表し、E、E'、G、Ar、m、r、s、t、v、w及びzは本願中のいずれかの文に記載されている通りである。

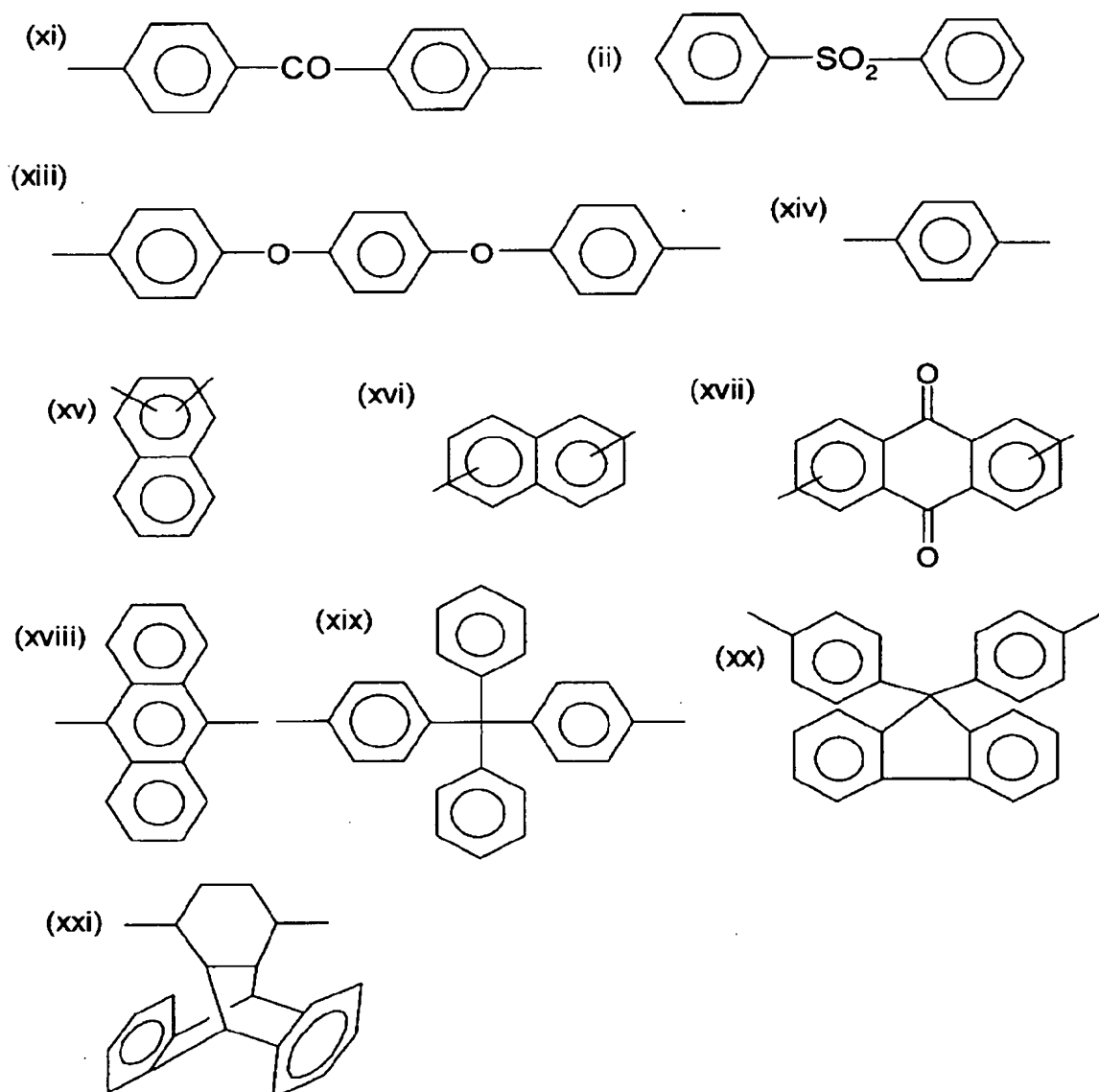
好ましくは、mは0～3の範囲、より好ましくは0～2の範囲、特に0～1の範囲にある。好ましくは、rは0～3の範囲、より好ましくは0～2の範囲、特に0～1の範囲にある。好ましくは、tは0～3の範囲、より好ましくは0～2

の範囲、特に0～1の範囲にある。好ましくは、sは0または1である。好ましくはvは0または1である。好ましくは、wは0または1である。好ましくはzは0または1である。

【0018】

好ましくは、Arは以下の部分 (xi) ～ (xxi) から選択される。

【化21】



好ましくは、(xv)は1, 2-の部分、1, 3-の部分、または1, 5-の部分から選択され、(xvi)は1, 6-の部分、2, 3-の部分、2, 6-の部分、または2, 7-の部分から選択され、(xvii)は1, 2-の部分、1

、4-の部分、1、5-の部分、1、8-の部分、または2、6-の部分から選択される。

【0019】

好ましいクラスのポリマーの1つは、ポリマー鎖内に少なくとも数個のケトン部分を含み得る。このような好ましいクラスにおいて、好ましくは、ポリマーはポリマー鎖内にてアリアル（または別の不飽和）部分同士の間にて-O-及び-SO₂-を含み得る。したがって、この場合好ましくは、第1の態様及び／又は第2の態様のポリマーは、式IIIの部分のみから構成されず、式I及び／又は式IIの部分も含む。

【0020】

一つの好ましいクラスのポリマーは、式IIIの部分は少しも含まず、式I及び／又はIIの部分を適当に含むに過ぎない。上述されたように、前記ポリマーがホモポリマー、またはランダムコポリマー、またはブロックコポリマーである場合、前記ホモポリマーまたはコポリマーは、一般式IVの反復単位を適当に含む。このようなポリマーは、いくつかの実施の形態において、一般式Vの反復単位を少しも含まなくてもよい。

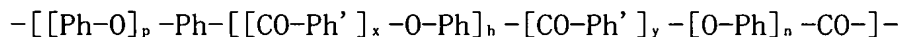
【0021】

式IVに関して、好ましくは、前記ポリマーはポリマーではない。式中、Arは部分(iv)を表し、E及びE'は酸素原子を表し、mはゼロを表し、wは1を表し、sはゼロを表し、A及びBは1を表す。式中、Arは部分(i)を表し、E及びE'は酸素原子を表し、Gは直接結合を表し、mはゼロを表し、wは1を表し、rは0を表し、sは1を表し、A及びBは1を表す。式中、Arは部分(iv)を表し、E及びE'は酸素原子を表し、Gは直接結合を表し、mは0を表し、wは0を表し、sは1を表し、rは1を表し、A及びBは1を表す。式Vを参照すると、好ましくは、Arは部分(iv)を表し、E及びE'は酸素原子を表し、Gは直接結合を表し、mはゼロを表し、zは1を表し、vはゼロを表し、C及びDは1を表す。

【0022】

好ましくは、前記ポリマーは以下の式で示されるスルホン化芳香族ポリエーテ

ルケトンではない。

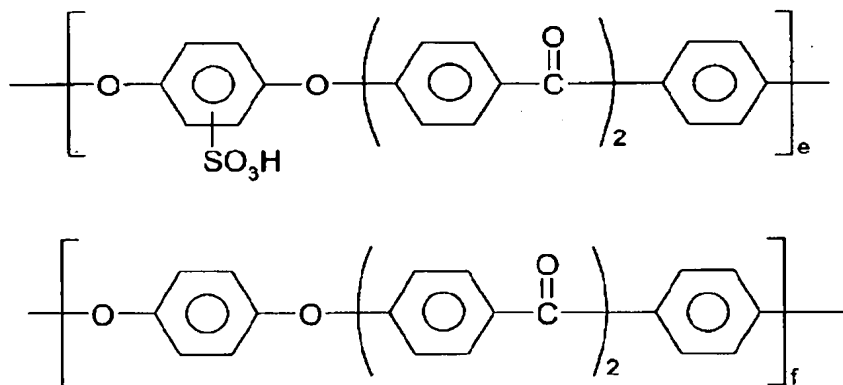


式中、Phは1, 4-または1, 3-フェニレン部分を表し、Ph'はフェニレン、ナフチレン、ビフェニレンまたはアントリレンを表し、pは1, 2, 3または4を表し、x, h及びnは独立してゼロまたは1を表し、yは1, 2または3を表す。

【0023】

好ましくは、前記ポリマーは以下の式に従わない。

【化22】



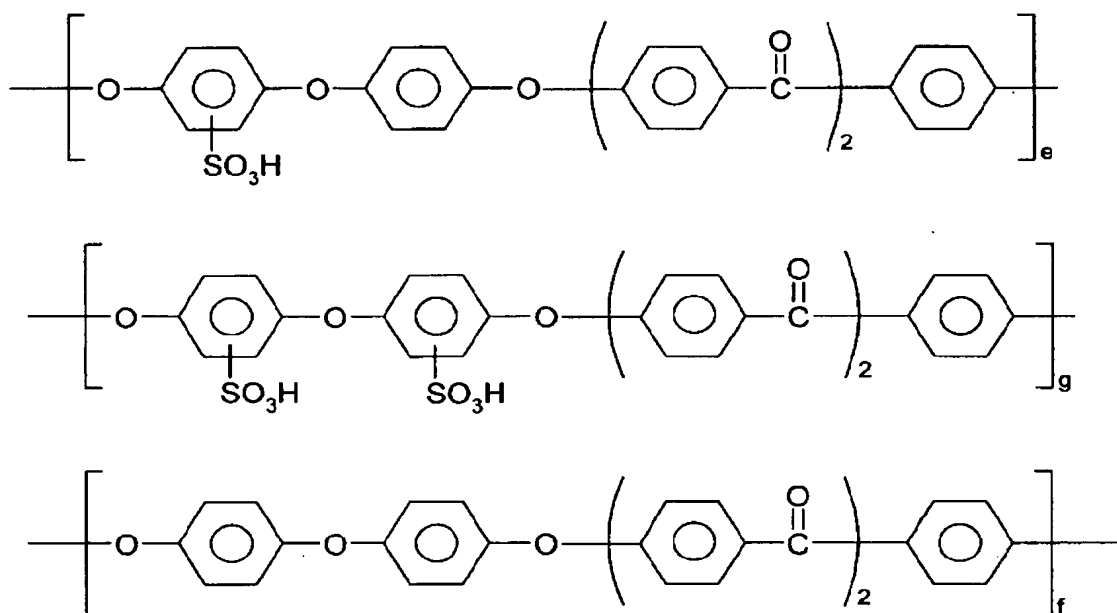
式中、eは0.2～1であり、

fは0～0.8であり、

e + f = 1である。

好ましくは、前記ポリマーは以下の式に従わない。

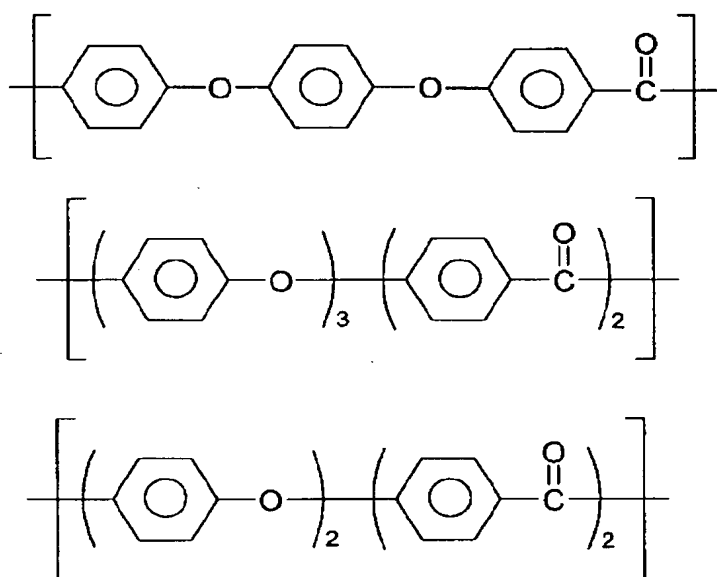
【化23】



式中、 e は0～1の数であり、 g は0～1の数であり、 f は0～0.5の数であり、合計 $e + f + g = 1$ である。

好ましくは、前記ポリマーは、以下の式の少なくとも2つの異なる単位から構成されるコポリマーではない。

【化24】



適当な部分 A_r は、部分 (i) 、 (ii) 、 (iv) 、 (v) であり、これらのうち、部分 (i) 、 (ii) 、 (iv) が好ましい。好ましい部分 A_r は、部分 (xi) 、 (xii) 、 (xiv) 、 (xv) 、 (xvi) であり、これらのうち、部分 (xi) 、 (xii) 、 (xiv) は特に好ましい。別の好ましい部分は、部分 (v) であり、特に部分 (xvi) である。特に単位 IV^* 及び／又は単位 V^* を含む代替のポリマーに関して、好ましい A_r 部分は部分 (v) であり、特に部分 (xvi) である。

【0024】

好ましいポリマーは、電子過多で、比較的不活性化されておらず、容易にスルホン化可能な単位である、例えば、多環式フェニレン(multiphenylene)部分またはナフタリンなどの縮合環芳香族部分を含む。このような容易にスルホン化される単位は、比較的穏和な条件下においてスルホン化され、1単位あたりに2つのスルホン基を導入する。したがって、好ましいポリマーは、非局在化芳香族部分内に少なくとも10個の π 電子を有し得る。 π 電子の数は12以下であり得る。好ましいポリマーは、ビフェニレン部分を含む。他の好ましいポリマーは、ナフタレン部分を含む。好ましいポリマーは、2つの酸素原子に結合されている前記の電子過多で、不活性化されておらず、容易にスルホン化可能な単位を含む。特に好ましいポリマーは、 $-O-$ ビフェニレン $-O-$ 部分を含む。他の特に好ましいポリマーは、 $-O-$ ナフタレン $-O-$ 部分を含む。

【0025】

好ましいポリマーは、スルホン化が比較的難しい第1の型の部分と、スルホン化が比較的容易な第2の型の部分とを含む。例えば、前記第2部分は例13に後述される比較的穏和な方法を用いてスルホン化可能であり得るが、第1部分はそのような方法では実質的にスルホン化可能にはなり得ない。例13の方法の使用は、現在用いられている発煙硫酸を用いる方法に対して有利であり得る。好ましい前記第2部分は、 n が少なくとも2である整数である部分 $-Ph_n-$ を含む。好ましくは、前記部分は少なくとも1つのエーテル酸素に結合されている。特に好ましいのは、前記部分が $-O-Ph_n-O-$ であり、前記エーテル基が $Ph-Ph$ 結合に対しパラ位にある場合である。

【0026】

好ましいポリマーは、

(a) E及びE' は酸素原子を表し、Gは直接結合を表し、Arは構造(i v)の部分を表し、m及びsはゼロを表し、wは1を表し、A及びBは1を表す式IVの単位、

(b) Eは酸素原子を表し、E' は直接結合を表し、Arは構造(i)の部分を表し、mはゼロを表し、Aは1を表し、Bはゼロを表す式IVの単位、

(c) E及びE' は酸素原子を表し、Gは直接結合を表し、Arは構造(i v)の部分を表し、m及びvはゼロを表し、zは1を表し、C及びDは1を表す式Vの単位、

(d) Eは酸素原子を表し、E' は直接結合を表し、Arは構造(i i)の部分を表し、mは0を表し、Cは1を表し、Dは0を表す式Vの単位、または、

(e) E及びE' が酸素原子を表し、Arは構造(i)を表し、mは0を表し、Cは1を表し、Zは1を表し、Gは直接結合を表し、vは0を表し、Dは1を表す式Vの単位のうちから選択される第1の反復単位と、

(f) E及びE' が酸素原子を表し、Gは直接結合を表し、Arは構造(i v)の部分を表し、mは1を表し、wは1を表し、sはゼロを表し、A及びBは1を表す式IVの単位、

(g) Eは酸素原子を表し、E' は直接結合であり、Gは直接結合を表し、Arは構造(i v)の部分を表し、m及びsはゼロを表し、wは1を表し、A及びBは1を表す式IVの単位、

(h) E及びE' は酸素原子を表し、Gは直接結合を表し、Arは構造(i v)の部分を表し、mは1を表し、zは1を表し、vは0を表し、C及びDは1を表す式Vの単位、及び

(i) Eは酸素原子を表し、E' は直接結合を表し、Gは直接結合を表し、Arは構造(i v)の部分を表し、m及びvはゼロを表し、zは1を表し、C及びDは1を表す式Vの単位のうちから選択される第2の反復単位とからなるコポリマーである。

【0027】

前記第1の反復単位(a)～(e)のいずれかとコポリマーを形成し得る他の第2の単位は、E及びE'が酸素原子を表し、Gは直接結合を表し、Arは構造(v)の部分を表し、mは0を表し、wは1を表し、sは0を表し、A及びBは1を表す式IVの単位、または、E及びE'は酸素原子を表し、Gは直接結合を表し、Arは構造(v)の部分を表し、mは0を表し、zは1を表し、vは0を表し、C及びDは1を表す式Vの単位を含む。

【0028】

いくつかの状況に好ましいポリマーは、単位(a)，(b)，(c)及び(e)から選択される単位を含む第1の単位と、単位(f)，(g)，(h)または(i)から選択される第2の単位とからなり得る。また、単位(d)及び(h)を含むポリマーが好ましいこともある。

【0029】

より好ましいポリマーは、上述された反復単位から選択される第1の反復単位、特に反復単位(b)，(d)または(e)と、単位(f)または(h)から選択される第2の反復単位とを組み合わせる有するコポリマーである。

【0030】

式IV^{*}及び式V^{*}の反復単位を有する好ましいポリマーは、Arが構造物(v)の部分を表し、Eが直接結合を表し、E'が酸素原子を表し、Gが直接結合を表し、w，s及びmは0を表し、A及びBは1を表す式IV^{*}の単位、及び／または、Arが構造(v)の部分を表し、Eが直接結合を表し、E'が酸素原子を表し、Gが直接結合を表し、z，v及びmが0を表し、C及びDが1を表す式V^{*}の反復単位を含む。

【0031】

反復単位IV^{*}及びV^{*}を有する前記ポリマーは、上述された反復単位(a)～(i)のいずれも含み得る。

いくつかの状況において、式IVまたは式IV^{*}のうち少なくとも1つの反復単位を含むポリマーが好ましくなり得る。

【0032】

コポリマーは、1つ以上の第1の反復単位、及び1つ以上の前記第2の反復単

位を有して調製され得る。

前記ポリマーが上記コポリマーである場合、モノマー単位のモル%、例えば、上記された第1の反復単位及び第2の反復単位のモル%は、溶媒中におけるポリマーの溶解度を変化させるために変更され得る。前記溶媒は、例えば、ポリマーからのフィルム及び／又は膜を形成するために用いられ得る有機溶媒、及び／または他の溶媒、特に水である。

【0033】

好ましいポリマーは、少なくとも10%w/vの溶解度を有し、好ましくは、極性非プロトン溶媒、例えば、NMP、DMSOまたはDMF中において10～30%w/vの範囲にある溶解度を適切に有する。好ましいポリマーは、熱水中においてほぼ不溶性である。

【0034】

上述されたタイプの第1の単位（単位（a）及び単位（c）を除く）は、スルホン化が比較的困難であり、上記されたタイプの第2の単位はよりスルホン化が容易であり得る。

【0035】

フェニル部分がスルホン化される場合、モノースルホン化のみが行われ得る。しかしながら、いくつかの状況においては、ジースルホン化、またはマルチースルホン化が行なわれることが可能であり得る。

【0036】

一般に、前記ポリマーがーOーフェニルOー部分を含む場合、フェニル部分は最大100モル%までスルホン化され得る。前記ポリマーがーOービフェニレンOー部分を含む場合は、フェニル部分は最大100モル%までスルホン化され得る。nが整数、好ましくは1～3であるーOー（フェニル）。ーOー部分は、最大100モル%まで、比較的容易にスルホン化することが可能であると考えられる。式ーOー（フェニル）。ーCOー、またはーOー（フェニル）。ーSO₂ーも100モル%までスルホン化され得るが、より強力な条件が要求され得る。式ーCOー（フェニル）。ーCOー及びーSO₂ー（フェニル）。ーSO₂ーはスルホン化するのがより困難であり、いくつかのスルホン化条件下においては、1

00モル%より低いレベルまでしかスルホン化され得ないか、あるいは全くスルホン化されないこともある。

【0037】

前記ポリマーのガラス転移温度 (T_g) は、少なくとも 144°C 、適切には少なくとも 150°C 、好ましくは少なくとも 154°C 、より好ましくは少なくとも 160°C 、特に少なくとも 164°C であり得る。いくつかの場合において、 T_g は、少なくとも 170°C 、または少なくとも 190°C 、または 250°C より大きい、 300°C に等しくてもよい。

【0038】

前記ポリマーは、少なくとも 0.1、適切には少なくとも 0.3、好ましくは少なくとも 0.4、より好ましくは少なくとも 0.6、特に少なくとも 0.7 (最少 0.8 の換算粘度 (RV) に対応する) のインヘレント粘度 (IV) を有し得る。RV は、 25°C にて、密度 1.84 g cm^{-3} の濃硫酸中のポリマー溶液について測定され、前記溶液は溶液 100 cm^3 あたり 1 g のポリマーを含む。IV は、 25°C にて、密度 1.84 g cm^{-3} の濃硫酸中のポリマー溶液について測定され、前記溶液は溶液 100 cm^3 あたり 1 g のポリマーを含む。

【0039】

RV 及び IV の双方の測定はともに、約 2 分の溶媒流動時間を有する粘度計を適宜に用いる。

前記ポリマー (結晶性ならば) のための融解吸熱 (T_m) の主ピークは少なくとも 300°C であり得る。

【0040】

一般的に、前記ポリマーは、燃料電池において PEM として用いられる場合、好適にはほぼ安定している。例えば、前記ポリマーは酸化、還元及び加水分離に対して高い耐性を好適に有し、燃料電池中の反応剤に対して非常に低い浸透性を有する。しかしながら、好ましくは、前記ポリマーは高いプロトン伝導性を有する。さらに、前記ポリマーは高い機械的強度を好適に有し、膜電極アセンブリを形成する他の構成部材に接着されることが可能である。

【0041】

前記ポリマーは、適切には1 mm未満の厚さ、好ましくは0.5 mm未満、より好ましくは0.1 mm未満、特に0.05 mm未満の厚さを有するフィルムからなってもよい。前記フィルムは、少なくとも5 μ mの厚さを有し得る。

【0042】

前記高分子電解質膜は1つ以上の層を含む。好ましくは、前記層において、少なくとも一層は前記ポリマーのフィルムからなり得る。前記膜は、少なくとも5 μ m、適切には1 mm未満、好ましくは0.5 mm未満、より好ましくは0.1 mm未満、特に0.05 mm未満の厚さを有し得る。

【0043】

高分子電解質膜は、機械的強度及び寸法安定性を膜に付与するために、伝導性ポリマーのための担体物質を好適に含む複合膜であってもよい。ポリマーは、さまざまな方法により担体物質と結合されて、複合膜を形成する。例えば、担持されていない伝導性ポリマーフィルムが予め形成され、該フィルムは担体物質にラミネートされ得る。これに代わって、（好ましくは）担体物質は多孔性であってもよく、伝導性ポリマーの溶液が担体物質に含浸され得る。実施の形態の1つにおいては、担体物質は、多孔質膜として好適に備えられ得るポリテトラフルオロエチレンを含むか、または好ましくはポリテトラフルオロエチレンからなる。このような担体物質は、国際特許出願公開第WO 97/25369号及び同第WO 96/28242号において記載され、使用されている通りであり、その内容はここに援用される。好ましくは、担体物質は、高分子性細小繊維の多孔性微細構造を有する。好ましくは、担体物質は膜の内部容積をほぼ閉鎖させるように、前記ポリマーを該物質の全てにわたって含浸する。

【0044】

この担体物質の使用は、低当量（EW）のポリマー（例えば、500 g/mol未満、450 g/mol未満、400 g/molまたは370 g/mol未満）、すなわち比較的堅固で、かつ／または脆いポリマーを高分子電解質膜の中で使用可能にする。

【0045】

高分子電解質膜は、ポリマーフィルムの両面上に触媒物質の層を好適に備えて

もよく、該層は白金触媒（すなわち、プラチナの含有）またはプラチナ及びルテニウムの混合物であり得る。電極は触媒物質の両側に設けられ得る。

【0046】

記載したようにスルホン化されたポリマー中の各フェニル基は、電子吸引基、例えばスルホン化された基、スルホン基またはケトン基に直接結合されることによって不活性化されることが望ましいこともある。

【0047】

本発明の第2態様によると、ポリアリールエーテルケトン単位及び／又はポリアリールエーテルスルホン単位と、式 $\text{—O—Ph}_n\text{—O—(XX)}$ の単位とを含むポリマーを備える高分子電解質膜が提供される。前記式中、Phはフェニル基を表し、nは2以上の整数を表し、単位(XX)のPh基はスルホン化される。

【0048】

好ましくは、Ph_n部分の各フェニルはスルホン化、好ましくはモノスルホン化される。記載されたように、このようなフェニル基のほぼ100モル%がスルホン化され得る。

【0049】

好ましくは、前記ポリマーの —OPhCO— 部分及び／または $\text{—OPhSO}_2\text{—}$ 一部分は、部分Ph_nのフェニル基よりも少ない程度にスルホン化される。部分 —OPhCO— 及び部分 $\text{—OPhSO}_2\text{—}$ は、実質的にスルホン化されなくてもよい。

【0050】

一つの実施の形態においては、前記ポリマーはケトン結合を全く含まなくてもよく、かつ900より大きい当量を有し得る。それにもかかわらず、驚いたことにこのようなポリマーが依然伝導性を有することが見出された。

【0051】

前記高分子電解質膜は、燃料電池用または電気分解装置用であり得る。

本発明は、高分子電解質膜用ポリマーの調製において、比較的スルホン化しやすい単位、及び比較的スルホン化が困難な単位を含むポリマーの使用に関する。

ここに記載される高分子電解質膜は、本発明に従って記載されるポリマーの少

なくとも1つを含むポリマーの混合物を含み得る。ここに記載されるポリマーは、0～40重量%、好ましくは0～20重量%、より好ましくは0～10重量%の他のポリマー物質と好適に混合される。しかしながら、好ましくはポリマーの混合は提供されない。

【0052】

本発明の第3の態様によると、第1または第2の態様に従った高分子電解質膜を組み込んだ燃料電池または電気分解装置（特に燃料電池）が提供される。

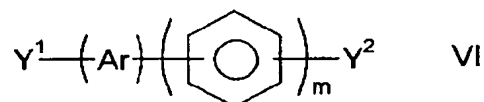
本発明の第4の態様によると、前記第1の態様自身により記載されたように任意の新規なポリマーが提供される。

【0053】

本発明の第5の態様によると、第1、第2、第3、及び／または第4の態様に記載されるようなポリマーを調製するための方法を提供する。前記方法は、

(a) 一般式V Iの化合物を重縮合することであって、

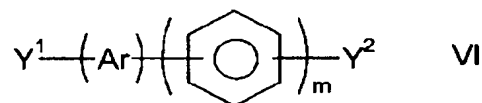
【化25】



式中、 Y^1 はハロゲン原子または-EH基を表し、 Y^2 はハロゲン原子を表すか、または Y^1 がハロゲン原子を表す場合には、 Y^2 はE'H基を表す工程、または、

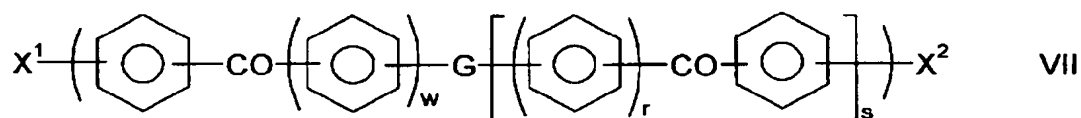
(b) 一般式V Iの化合物を

【化26】



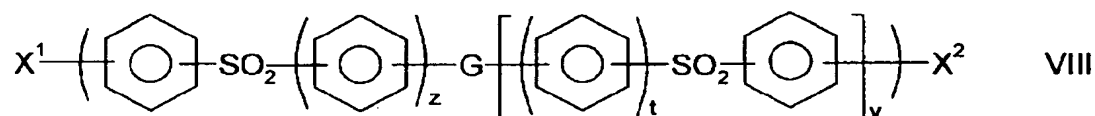
化学式V I Iの化合物と、

【化27】



及び／または、化学式VIIの化合物と共に重縮合することであって、

【化28】



式中、 Y^1 はハロゲン原子または $-EH$ 基（または、適当であれば $-E'H$ ）を表し、 X^1 は別のハロゲン原子または $-EH$ （または、 $-E'H$ ）の1つを表し、 Y^2 はハロゲン原子または $-E'H$ 基を表し、 X^2 は別のハロゲン原子または $-E'H$ 基（または、適当であれば $-EH$ ）の1つを表す工程とを備える。

（c）任意に、項（a）に記載される工程の生成物と項（b）に記載される工程の生成物との共重合を行い、

式中、単位VI、単位VII及び／又は単位VIIIのフェニル部分は任意に置換され、化合物VI、化合物VII及び／又は化合物VIIIは任意にスルホン化され、Ar, m, w, r, s, z, t, v, G, E及びE' は、E及びE' が直接結合を表さないこと以外は上述した通りであり、

また、本方法は、前記ポリマーを調製するために、項（a）、項（b）及び／又は項（c）に記載される反応生成物をスルホン化及び／又は架橋処理を行うことも任意に含む。

いくつかの状況において、ポリマーの形成の後に、調製されたポリマー、より詳細には該ポリマーのフェニル基は、上記された基で任意に置換され得る。

【0054】

好ましくは、 Y^1 , Y^2 , X^1 及び／又は X^2 はハロゲン原子、特にフッ素原子、ハロゲン原子に対してオルト位またはパラ位に配置される活性基、特にカルボニル基またはスルホン基を表す。有利には、Eが酸素または硫黄原子を表し、

A_rは構造(i)の部分を表し、mはゼロを表し、E'は直接結合を表し、Aは1を表し、Bはゼロを表す第1の反復単位IVまたはVと、E及びE'が酸素原子または硫黄原子を表し、A_rは構造(iv)の部分を表し、m及びwは1を表し、Gは直接結合を表し、sはゼロを表し、A及びBは1を表す第2の反復単位IVまたはVとを備え、ポリマーがランダムポリマーではなく、規則的な構造を有するコポリマーを調製することが所望される場合、上記項(b)に記載される工程が用いられ得る。この場合、一般式VIの前記化合物において、Y¹及びY²は-OH基または-SH基を表し、A_rは構造(iv)の部分を表し、mは1を表す。一般式VII及びVIIIの前記化合物においては、X¹及びX²はフッ素原子を表し、w, r, s, z, t及びvは1を表し、Gは酸素原子または硫黄原子を表す。

【0055】

別の実施の形態においては、E及びE'は酸素原子または硫黄原子を表し、A_rは構造(iv)の部分を表し、mはゼロを表し、Aは1を表し、wは1を表し、sはゼロを表し、Bは1を表す第1の反復単位IVまたはVと、E及びE'が酸素または硫黄原子を表し、A_rは構造(iv)の部分を表し、m及びwは1を表し、sはゼロを表し、A及びBは1を表す第2の反復単位IVまたはVとを備え、ポリマーはランダムポリマーでないが、規則的な構造を有するコポリマーを調製することが所望される場合には、上記の項(b)に記載される工程が用いられ得る。この場合、一般式VIの前記化合物において、Y¹及びY²は-OH基または-SH基を表し、A_rは構造(iv)の部分を表し、mは1を表し、一般式VII及びVIIIの前記化合物において、X¹及びX²はフッ素原子を表し、w, r, s, z, t, v及びvは1を表し、Gは-O-Ph-O-部分を表す。

【0056】

好ましいハロゲン原子はフッ素原子及び塩素原子であり、フッ素原子は特に好ましい。好ましくは、ハロゲン原子は、活性基、特にカルボニル基に対してメタ位またはパラ位に配される。

【0057】

項(a)に記載される工程が行われる場合、好ましくは、 Y^1 及び Y^2 のうち一方はフッ素原子を表し、他方はヒドロキシ基を表す。この場合、より好ましくは、 Y^1 がフッ素原子を表し、 Y^2 はヒドロキシ基を表す。 A_r が構造(i)の部分を表し、 m が1を表すとき、項(a)に記載される工程は有利に用いられ得る。

【0058】

項(b)に記載される工程が行われるとき、好ましくは、 Y^1 及び Y^2 はそれぞれヒドロキシ基を表す。好ましくは、 X^1 及び X^2 は、それぞれハロゲン原子、好適には同一のハロゲン原子を表す。

【0059】

一般式VI, VII及び一般式VIIIの化合物は市販されているか(例えば英国のアルドリッチ社(Aldrich)より)、かつ/又は、一般的にフリーデルクラフツ反応を伴う標準的な技術及びそれに続く官能基の適当な誘導体化により調製され得る。ここに記載されるいくつかのモノマーの調製は、ピー・エム・ハーゲンローザー(P M Hergenrother)、ビー・ジェイ・ジェンセン(B J Jensen)及びエス・ジェイ・ハーベンス(S J Havens)によるPolymer第29巻358頁(1988年)、エイチ・アール・クリヒェルドルフ(H R Kricheldorf)及びユー・デリウス(U Delius)によるMacromolecules第22巻517頁(1989年)、及びピー・エー・スタニランド(P A Staniland)、Bull, Soc, Chem, Belg. 第98(9-10)巻667頁(1989年)に記載されている。

【0060】

化合物VI, VII及び/又は化合物VIIIがスルホン化される場合には、スルホン化されていない式VI, VII及び/又は式VIIIの化合物が調製され、このような化合物は前記重縮合反応の前にスルホン化され得る。

【0061】

ここに記載されるスルホン化は、濃硫酸(好適には少なくとも96%w/w、好ましくは少なくとも97%w/w、より好ましくは少なくとも98%w/wで

あり、かつ好ましくは98.5%w/w未満)中、昇温下において行われ得る。例えば、乾燥された高分子は硫酸と接触させられて、40°Cより高い温度、好ましくは55°Cより高い温度にて攪拌されつつ、少なくとも1時間、好ましくは少なくとも2時間、より好ましくは約3時間加熱され得る。所望の生成物は、好適に冷水と接触させることにより沈殿を生じ、標準的な技術により単離され得る。また、スルホン化は米国特許第5362836号及び/又は欧州特許第EP0041780号に記載されるように行われてもよい。

【0062】

項(b)に記載される工程が行われる場合において、好適には、「a*」はその工程に用いられる化合物VIのモル%を表し、「b*」はその工程で用いられる化合物VIIのモル%を表し、さらに「c*」はその工程で用いられる化合物VIIIのモル%を表す。

【0063】

好ましくは、a*は45-55の範囲、特に48-52の範囲の値である。好ましくは、b*とc*との合計は45-55の範囲、特に48-52の範囲の値である。好ましくは、a*、b*及びc*の合計は100である。

【0064】

項(b)に記載される工程が行われる場合において、好ましくは、化合物VI, VII及び化合物VIII中のハロゲン原子または-EH/-E'H基の総モル%のいずれか一方は、化合物VI, VII及び化合物VIII中のハロゲン原子または-EH/-E'H基の総モル%の他の一方よりも、例えば最大10%、特に最大5%大きい。ハロゲン原子のモル%がより大きい場合は、ポリマーはハロゲン末端基を有し得、EH/E'H基のモル%が大きく、ポリマーが-EH/E'H末端基を有する場合よりも安定し得る。しかしながら、-EH/E'H末端基を有するポリマーは有利に架橋される。

【0065】

また、ポリマーの分子量は、過剰なハロゲンまたはヒドロキシ反応物を用いることにより制御され得る。通常、過剰分は0.1~5.0モル%の範囲にあり得る。重合反応は、エンドキャップとして、1つ以上の単官能基反応物の添加

によって終了され得る。

【0066】

ここに記載される特定のポリマーは新規であると考えられ、したがって、第6の態様において、本発明はここに記載される任意の新規なポリマー自身に関する。

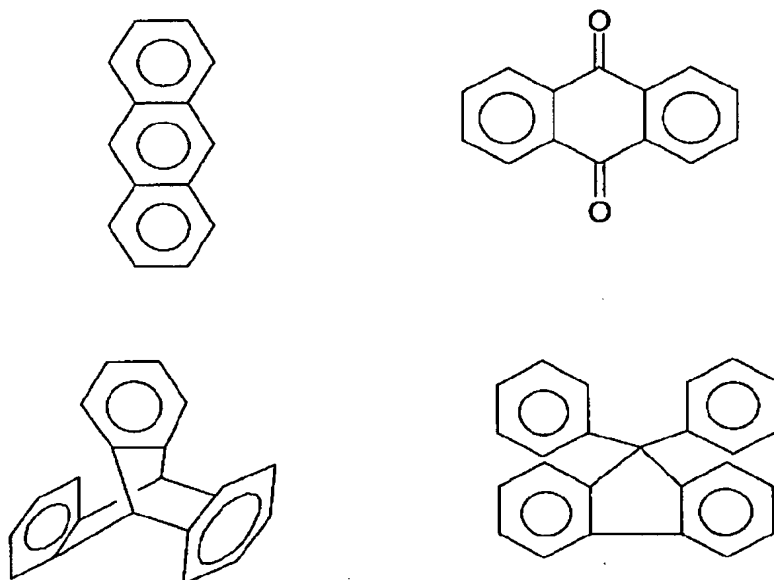
【0067】

また、前記第1及び／又は第2の態様に従うが、スルホン化されていない特定のポリマーも新規であると考えられる。したがって、本発明の第7の態様によると、式Iの部分、及び／または式IIの部分、及び／または式IIIの部分を含む新規なポリマーが提供される。該ポリマーにおいて、E, E', G, m, r, s, t, v, w, z, Arは本願中のいずれかの文に記載されているのと同様のものである。

【0068】

好ましくは、前記ポリマーは式II及び／又は式IIIの部分を含み、Arは下記から選択される。

【化29】



好ましくは、前述の式において、各-Ar-は、本願の任意の文に記載されて

いるように、隣接している部分に結合される。

【0069】

本発明の第8の態様によると、前記第7の態様に従った新規なポリマーの調製のための方法が提供される。該方法は、化合物VI、VII及び化合物VIIIがスルホン化されないことを除いて、第5の態様の方法に従って記載された方法と同様であり、本方法はスルホン化工程を含まない。

【0070】

ここに記載されるスルホン化ポリマーは、PEMsとしての用途のために、例えば、米国特許第5561202号の例5～例7に記載されるような従来技術によって、フィルム及び／又は膜に形成され得る。

【0071】

ここに記載されるスルホン化ポリマーは、前述したように、高分子電解質膜として燃料電池または電気分解装置において用いられ得る。さらに、前記スルホン化ポリマーは、ガス拡散電極で用いられてもよい。

【0072】

ここに記載されるいずれの発明または例の任意の態様におけるいずれの特徴も、ここに記載される別のいずれの発明または例の任意の態様におけるいずれの特徴とも組み合わせられ得る。

【0073】

例として、高分子電解質膜の燃料電池の概要を示す図1を参照して、本発明における特定の実施の形態が説明される。

上述したように、燃料電池は水素イオン伝導性の高分子電解質膜の薄いシート2を備える。このような膜のためのシート材の調製が以下に記載される。

【0074】

例1

すりガラスのクイックフィット式の栓、スターラ／スターラガイド、窒素注入口及び排出口が取り付けられた700mlフランジフラスコに、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン(89.03g、0.408モル)、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン(34.28g、0.16モル)、4,4'-ジヒドロキシ

ビフェニル (44.69 g、0.24モル)、及びジフェニルスルホン (332 g) が装填され、窒素にて少なくとも1時間パージされた。その後、内容物は窒素環境 (nitrogen blanket) 下において140～145°Cの間に加熱されて、ほぼ無色の溶液を形成した。窒素環境を維持している間、乾燥炭酸ナトリウム (43.24 g、0.408モル) が添加された。温度は、200分間にわたって徐々に335°Cまで上昇され、次いで1時間維持された。

【0075】

反応混合物は冷まされて、粉碎され、アセトン及び水で洗浄された。生じたポリマーは、120°Cのエアオーブン内で乾燥された。ポリマーは、164°Cの T_g と、400°C、1000 sec⁻¹において0.48 kNsm⁻²の熔融粘度と、0.40のインヘレント粘度とを有した (25°Cにおいて、密度1.84 g・cm⁻³の濃硫酸中におけるポリマー溶液にて測定。前記溶液は100 cm³あたり0.1 gのポリマーを含む)。

【0076】

例2～例6

4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン対4,4'-ジヒドロキシビフェニルのモル比を変更することによって、異なる組成のコポリマーが調製されたことを除いて、例1の重合手順に従った。前記反応物のモル数の合計は、例1に示されるように、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノンのモル数に等しい。モル比及びMVの一覧は以下の表に示される。

【表1】

例番号	4,4'-ジヒドロキシビフェニル： 4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン	MV(kNsm ⁻²)
2	2 : 1	0.17
3 a	1 : 1	0.48
3 b *	1 : 1	0.69
4	1 : 2	0.54
5	1 : 3	0.43
6	1.25 : 1	0.34

*乾燥炭酸ナトリウム (43.24 g、0.408 モル) が、乾燥炭酸ナトリウム (42.44 g、0.4 モル) 及び乾燥炭酸カリウム (1.11 g、0.008 モル) に置き換えられたこと以外は、例 1 の重合手順に従った。

【0077】

例 7 a

すりガラスのクイックフィット式の栓、スターラ/スターラガイド、窒素注入口及び排出口が取り付けられた 700 ml フランジフラスコに、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン (89.03 g、0.408 モル)、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル (37.24 g、0.2 モル)、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン (50.05 g、0.2 モル)、及びジフェニスルホン (332 g) が装填され、窒素にて 1 時間以上パージされた。次に、内容物は、窒素環境下、140~150°C の間に加熱されて、ほぼ無色な溶液を形成した。窒素環境を維持している間、乾燥炭酸ソーダ (42.44 g、0.4 モル) 及び炭酸カリウム (1.11 g、0.008 モル) が添加された。温度は、3 時間にわたって徐々に 315°C まで上昇され、次いで 0.5 時間維持された。

【0078】

反応混合物は冷まされて、粉碎され、アセトン及び水で洗浄された。生じたポリマーは、120°C のエアオーブン内で乾燥された。ポリマーは、183°C の T_g と、400°C、 1000 sec^{-1} において 0.78 kN s m^{-2} の熔融粘度と、0.40 のインヘレント粘度とを有した (25°C において、密度 1.84 g cm^{-3} の濃硫酸中におけるポリマー溶液にて測定。前記溶液は 100 cm^3 あたり 0.1 g のポリマーを含む)。

【0079】

例 7 b

乾燥炭酸ナトリウム (42.44 g、0.4 モル) 及び乾燥炭酸カリウム (1.11 g、0.008 モル) が乾燥炭酸ナトリウム (43.24 g、0.408 モル) のみに置き換えられたことを除いて、例 7 a の重合手順に従った。ポリマーは 183°C の T_g と、400°C、 1000 sec^{-1} において 0.43 kN s m^{-2} の熔融粘度とを有した。

【0080】

例8及び10

コポリマーが含ヒドロキシ反応物のモル比を変えることによって調製されたことを除いて、例7bの重合手順に従った。前述のモル数の合計は4、4'-ジフルオロベンゾフェノンのモル数に等しい。モル比とMVの一覧は以下の表に示される。

【表2】

例番号	4,4'-ジヒドロキシビフェニル： 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン	MV(kNsm ⁻²)
8	1 : 2	0.67
9	1 : 3	0.72
10	1 : 1.5	0.6

【0081】

例11

すりガラスのクイックフィット式の栓、スターラ/スターラガイド、窒素注入口及び排出口を取り付けられた700mlフランジフラスコに、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン(104.25g、0.36モル)、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン(6.75g、0.27モル)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル(16.74g、0.09モル)、及びジフェニルスルホン(245g)が装填され、少なくとも1時間窒素でパージされた。次に、内容物は、窒素環境下、140～145°Cに加熱され、ほぼ無色の溶液を形成した。窒素環境を維持している間、炭酸カリウム(50.76g、0.37モル)が添加された。温度は、180°Cに上昇されて0.5時間維持され、205°Cに上昇されて1時間維持され、225°Cに上昇されて2時間維持され、265°Cに上昇されて0.5時間維持され、280°Cに上昇されて2時間維持された。

【0082】

反応混合物は冷まされて、粉碎され、アセトン/メタノール(30/70)及び水で洗浄された。生じたポリマーは、120°Cのエアオーブン内で乾燥された。

【0083】

例12

4, 4'-ジヒドロキシビフェニル対4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの比率が1 : 2であったことを除き、例11の重合手順に従った。ポリマーは、198℃のT_g及び0.52のRVを有する。

【0084】

例13－例1～例12のポリマーのスルホン化

例1～例12のポリマーは、各ポリマーを98%の硫酸（ポリマー3.84g／硫酸100g）中、50℃において21時間攪拌することによってスルホン化された。その後、反応溶液は攪拌された脱イオン水に滴下させられた。スルホン化されたポリマーは、自由流動ビーズとして沈殿した。回収はろ過により行われ、続いてpHが中性になるまで脱イオン水で洗浄され、次いで乾燥された。総体的に、DMSO-d₆における¹H NMRは、ビフェニル単位の100モル%がスルホン化したと確認した。前記スルホン化により、ビフェニル単位を含む2個の芳香環のそれぞれに、1つのスルホン酸性基がエーテル結合に対してオルト位に与えられた。例3～例5について、-O-Ph-Ph-O-部分が100%スルホン化されたことが、スルホン化されたイオノマーをH⁺型からNa⁺型に変換することにより確認された。前記変換は、0.5gの乾燥スルホン化コポリマーをNaOH水溶液（NaOH2.5g／水200ml）と、60-65℃で2時間反応させ、その後生成物を水洗し、60℃で乾燥することにより行われ、その後ナトリウム分析が行われる。

【0085】

例14－膜の成形

膜は、例13に記載されたスルホン化後の例1～例12のポリマーから選択され、各ポリマーをN-メチルピロリドン（NMP）で溶解することによって生成された。4%wt/vに溶解された例3a及び例6以外のポリマーは15%wt/vの濃度まで溶解された。均一溶液は、清浄なガラス板にキャストされ、ステンレスのガードナーナイフを用いて引き延ばされ、300マイクロメートルの膜を得た。真空下、100℃にて24時間蒸発させることにより、例3a及び例6

を除いて、平均膜厚40マイクロメータの膜を生成した。例3a及び例6は、約10マイクロメータの膜を生成した。

【0086】

例15—膜の吸水性

例14の膜の5cm x 5cm x 40マイクロメータの試料は、脱イオン水（500ml）に3日間浸漬され、表面の水を除去するためにリントフリー紙で手早く乾燥され、重量を測定され、50°Cのオーブン中で1日間乾燥され、デシケータ内で室温に冷まされ、その後迅速に重量を測定された。

吸水性が以下のように測定されて、下記の表に示される結果を得た。「当量」は置換可能な酸性水素の単位重量を含むポリマーの重量として定義される。

【式1】

$$\text{吸水性 (\%)} = \frac{\text{湿润重量} - \text{乾燥重量}}{\text{乾燥重量}} \times 100$$

【表3】

各例のスルホン化ポリマーから調製された膜 (例番号)	当量 (g/mol)	吸水性%
2	360	136.4
3a	458	54.4
6	419	69.3
7a	476	61.5
8	690	30.5
9	904	21.9
10	583	38.7
11	976	21.6
12	744	30.7

【0087】

例16—高分子電解質膜燃料電池における膜の性能

例8～例11のスルホン化ポリマーから調製された膜が、標準的なPEMFC単一セル試験モジュールに取り付けられ、分極データ (polarization data) が発生され、主な市販されている膜であるナフィオン115と比較された。0.8Vで得られる電流密度は、ナフィオン115では0.12Ac

m^{-2} であったのに対し、例8～11のポリマーでは、それぞれ 0.42 cm^{-2} 、 0.35 cm^{-2} 、 0.58 cm^{-2} 及び 0.26 A cm^{-2} であった。

【0088】

例17

ポリマーのS番号は以下の通り定義される。

【式2】

$$\text{S 番号} = \frac{\text{スルホン化されていないフェニルの数}}{\text{スルホン化されたフェニルの数}}$$

上記されたポリマーのS番号は以下の表にまとめられる。

【表4】

例番号	S 番号
1	2.33
2	2
3	3
4	5
5	7
6	2.6
7 a	3
8	5
9	7
10	4

【0089】

例18

スターラ、窒素注入口及び空冷コンデンサを取り付けられた、500mlの3口丸底フラスコに、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン (35.79g、0.164mol)、ヒドロキノン (11.01g、0.10mol)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル (18.62g、0.10mol)、4,4'-ビス(4-クロロフェニル)スルホン (LCDC) (20.13g、0.04mol) 及びジフェニルスルホン (202.76g) が装填され、該内容物は窒素環境下で160°Cに加熱され、ほぼ無色の溶液を生成した。窒素環境を維持して

いる間、無水炭酸カリウム (29.02 g、0.21モル) が添加されて、混合物は35分間攪拌された。温度は、2時間にわたって徐々に220°Cに上昇され、その後2時間にわたって280°Cに上昇され、2時間維持される。

【0090】

反応混合物は冷まされて、粉碎され、アセトン／メタノール及び水で洗浄された。生成した固体ポリマーは真空下、140°Cにて乾燥された。ポリマーは、2.50の換算粘度 (RV) (25°Cにおいて、密度1.84 g・cm⁻³ の濃硫酸中のポリマー溶液にて測定。前記溶液は、ポリマー1 g / 100 cm³ を含む) と、186°CのT_gとを有した。

【0091】

例19

スターラ、窒素注入口及び空冷コンデンサを取り付けられた、250 mlの3口丸底フラスコに、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン (33.06 g、0.1515モル)、ヒドロキノン (13.21 g、0.12モル)、9,9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン (HPF) (10.512 g、0.03モル)、及びジフェニルスルホン (100.93 g) が装填され、該内容物は窒素環境下で150°Cに加熱され、ほぼ無色の溶液を生成した。窒素環境を維持している間、無水炭酸カリウム (21.77 g、0.15751モル) が添加された。温度は175°Cに上昇されて2時間維持され、200°Cに上昇されて50分間維持され、250°Cに上昇されて45分間維持され、300°Cに上昇されて90分間維持された。

【0092】

反応混合物は冷まされて、粉碎され、アセトン／メタノール及び水で洗浄された。生成した固体ポリマーは、真空下、140°Cで乾燥された。ポリマーは0.76の換算粘度 (RV) (25°Cにおいて、密度1.84 g・cm⁻³ の濃硫酸中のポリマー溶液にて測定。前記溶液は、ポリマー1 g / 100 cm³ を含む) と、165°CのT_gとを有した。

【0093】

例20

スターラ、窒素注入口及び空冷コンデンサを取り付けられた、250mlの3口丸底フラスコに、4, 4'-ビス(4-クロロフェニルスルホニル)-テルフェニル(23.2g、0.04mol)、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル(7.44g、0.040mol)、及びジフェニルスルホン(80g)が装填され、該内容物は窒素環境下で170°Cに加熱され、ほぼ無色の溶液を生成した。窒素環境が維持されている間、無水炭酸カリウム(5.64g、0.408mol)が添加された。温度は200°Cに上昇されて30分間維持され、250°Cに上昇されて15分間維持され、275°Cに上昇されて15分間維持され、330°Cに上昇されて1時間維持される。

【0094】

反応混合物は冷まされて、粉碎され、アセトン/メタノール及び水で洗浄された。生成した固体ポリマーは真空下、140°Cで乾燥された。ポリマーは、0.50のインヘレント粘度(IV)(25°Cにおいて、密度1.84g/cm³の濃硫酸中のポリマー溶液にて測定。前記溶液は、ポリマー1g/100cm³を含む)と、264°CのT_gとを有した。

【0095】

例21

スターラ、窒素注入口及び空冷コンデンサを取り付けられた、250mlの3口丸底フラスコに、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン(21.82g、0.10mol)、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル(18.62g、0.10mol)、及びジフェニルスルホン(60g)が装填され、該内容物は、窒素環境下で180°Cに加熱されて、ほぼ無色な溶液を生成した。窒素環境を維持している間、無水炭酸カリウム(14.10g、0.102mol)が添加された。温度は、60分間で200°C上昇され、250°Cに上昇されて5分間維持され、325°Cに上昇されて5分間維持され、90分間で370°Cに上昇されて10分間維持された。

【0096】

反応混合物は冷まされて、粉碎され、アセトン/メタノール及び水で洗浄された。生成した固体ポリマーは真空下、140°Cで乾燥された。ポリマーは、1

28のインヘレント粘度 (IV) (25°C において、密度 $1.84\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ の濃硫酸中のポリマー溶液にて測定。前記溶液は、ポリマー $1\text{ g}/100\text{ cm}^3$ を含む) と、 167°C の T_g とを有した。

【0097】

例22

スターラ、窒素注入口及び空冷コンデンサを取り付けられた、 250 ml の3口丸底フラスコに、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン (22.04 g 、 0.101 モル)、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル (6.52 g 、 0.035 モル)、ヒドロキノン (7.16 g 、 0.065 モル)、及びジフェニルスルホン (60 g) が装填された。該内容物は、窒素環境下で 180°C に加熱されて、ほぼ無色な溶液を生成した。窒素環境を維持している間、無水炭酸ナトリウム (10.60 g 、 0.100 モル)、及び無水炭酸カリウム (0.28 g 、 0.002 モル) が添加された。温度は、 200°C に上昇されて1時間維持され、 250°C に上昇されて1時間維持され、 300°C に上昇されて1時間維持された。反応混合物は冷まされて、粉碎され、アセトン/メタノール及び水で洗浄された。生成した固体ポリマーは真空下、 140°C で乾燥された。ポリマーは、 0.92 のインヘレント粘度 (IV) (25°C において、密度 $1.84\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ の濃硫酸中のポリマー溶液にて測定。前記溶液は、ポリマー $1\text{ g}/100\text{ cm}^3$ を含む) と、 156°C の T_g とを有する。

【0098】

例23

スターラ、窒素注入口及び空冷コンデンサを取り付けられた、 250 ml の3口丸底フラスコに、4, 4'-ビス (4-フルオロベンゾイル) ジフェニルエーテル (21.34 g 、 0.0515 モル)、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル (9.31 g 、 0.050 モル)、及びジフェニルスルホン (90 g) が装填され、該内容物は窒素環境下で 160°C に加熱されて、ほぼ無色な溶液を生成した。窒素ブランケットを維持している間、無水炭酸ナトリウム (5.30 g 、 0.050 モル) 及び無水炭酸カリウム (0.14 g 、 0.001 モル) が添加された。温度は、 345°C に達するまで $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で上昇され、1時間維持された。

【0099】

反応混合物は冷まされて粉碎され、アセトン／メタノール及び水で洗浄された。生成した固体ポリマーは真空下、 140°C で乾燥された。ポリマーは、 1.48 のインヘレント粘度(RV) (25°C において、密度 $1.84\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ の濃硫酸中のポリマー溶液にて測定。前記溶液は、ポリマー $1\text{ g}/100\text{ cm}^3$ を含む)と、 163°C の T_g とを有する。

【0100】

例24－例18～例23のポリマーをスルホン化するための一般的手順

例18～23に記載されたように調製されたポリマーは以下の手順によってスルホン化された。

乾燥ポリマーは、 98% の濃硫酸(100 cm^3)が装填されたスターラを有する3口丸底フラスコ中に入れられ、攪拌されながら 60°C に加熱され、該温度で3時間維持された。反応生成物は、5リットルの攪拌された氷／水混合液に注ぎ込まれた。生成物が沈殿した。次に、生成物はろ過され、pHが中性になるまで氷水で洗浄され、メタノールで洗浄され、真空下、 100°C にて乾燥された。スルホン化度は元素分析、ろ過またはNmrによって測定された。

【0101】

例25－例22のポリマーのスルホン化

例22の乾燥ポリマー(10 g)は、 98% の濃硫酸(100 cm^3)を収容し、スターラが取り付けられた3口丸底フラスコ中に入れられ、攪拌されながら 60°C に加熱され、該温度で3時間維持された。反応生成物は、5リットルの攪拌された氷／水混合液に注ぎ込まれた。生成物は沈殿し、ろ過され、pHが中性になるまで氷水で洗浄され、メタノールで洗浄され、真空下、 100°C にて乾燥された。Nmr分析は、ポリマーが容易にスルホン化されたことを示し、エーテルージフェニルーエーテル単位及びエーテルーフェニルーエーテル単位の $95-100$ モル%がスルホン化されていた。

【0102】

例26

スターラ／スターラガイド、窒素注入口及び排出口を取り付けられた 500 m

13口丸底クイックフィットフラスコに、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン (22.04 g、0.102モル)、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン (10.71 g、0.05モル)、2, 7-ジヒドロキシナフタレン (8.01 g、0.05モル)、及びジフェニルスルホン (76.9 g) が装填され、少なくとも1時間窒素でパージされた。内容物は、窒素環境下、約132℃に加熱され、透明な溶液を形成した。窒素環境を維持している間、乾燥炭酸ナトリウム (10.81 g、0.102モル) が添加された。温度は、240分にわたって徐々に290℃まで上昇され、次いで65分維持された。

【0103】

反応混合物は冷まされて、粉碎され、アセトン及び水で洗浄された。生成したポリマーは、158℃の T_g と、400℃、1000 sec⁻¹において0.5 kN s m⁻²の熔融粘度を有した。

ポリマーは、例13に記載された方法を用いてスルホン化された。生成したスルホン化ポリマーは69.3%の吸水性、及び445当量を有する。

【0104】

本願に関連して、本願と同時に、あるいは本願に先立って出願され、本願とともに公開されたすべての論文ならびに文書に読み手の注意を喚起するものであり、それらの論文及び文献の全容をここに援用するものである。

【0105】

本願（特許請求の範囲、要約書及び図面を含む）において開示される特徴の全て、及び／または、同様に開示されたあらゆる方法またはプロセスのすべての工程は、これらの特徴及び／または工程の少なくともいずれかが互いに相容れないような組み合わせを除いて、任意の組み合わせとして組み合わせることが可能である。

【0106】

本願（特許請求の範囲、要約書及び図面を含む）において開示される特徴のそれぞれは、特に断らない限りにおいて、同じかあるいは均等かあるいは同様の目的を果たす別の特徴にて置き換えることが可能である。すなわち、特に断らない限りにおいて、開示される各特徴は、同等もしくは同様な一連の一般的特徴のあ

くまで一例に過ぎない。

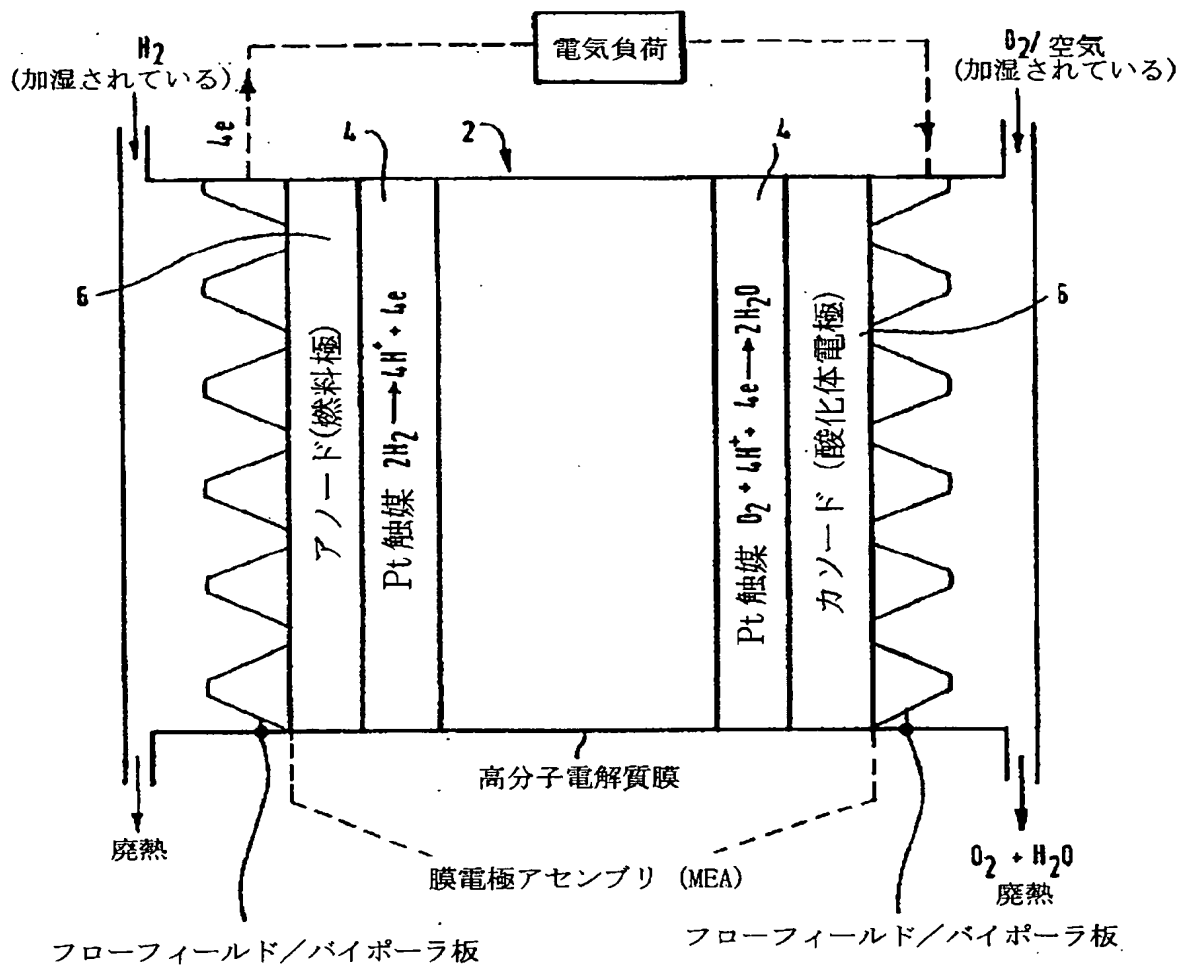
【0107】

本発明は上記に述べた実施形態の詳細に限定されるものではない。本発明は、本願（特許請求の範囲、要約書及び図面を含む）に開示される特徴の内、任意の新規な1つの特徴もしくは任意の新規な組み合わせ、あるいは同様に開示されたすべての方法またはプロセスの工程の内、任意の新規な1つもしくは任意の新規な組み合わせに及ぶものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 高分子電解質膜燃料電池（PEMFC）の概略図。

【図1】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/JP 99/02833

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7	C08G65/48	C08J5/22 H01M6/18 H01M10/40 H01M8/10 H01M2/16
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G C08J H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 574 791 A (HOECHST AG) 22 December 1993 (1993-12-22) cited in the application claims 1-19 page 7, line 35 - line 45 ---	1-35
X	WO 96 29360 A (CLAUSS JOACHIM ; DECKERS GREGOR (DE); HOECHST AG (DE); WITTELER HEL) 26 September 1996 (1996-09-26) cited in the application claims 1-30 *Structure (III)* page 7 ---	1-35
X	EP 0 382 440 A (ICI PLC) 16 August 1990 (1990-08-16) claims 1,2 ---	1-7, 16, 19, 34, 35
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
3 December 1999		17 01 2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tlx. 31 851 epo nl Fax (+31-70) 340-3018		Authorized officer O'Sullivan, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/JP 99/02833

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 748 485 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 14 November 1997 (1997-11-14) claim 1; example 1 page 16, line 1 - line 6 ---	1-3, 19-31
X	EP 0 008 895 A (ICI PLC) 19 March 1980 (1980-03-19) cited in the application claim 1 example 1 page 4, line 22 - line 30 ---	32,33
X	EP 0 211 693 A (UNION CARBIDE CORP) 25 February 1987 (1987-02-25) column 11 -column 14 ---	32-34
P,X	EP 0 932 213 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 28 July 1999 (1999-07-28) claims 1,3 -----	1-35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. ernational application No.
PCT/GB 99/02833

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 1-35 (all in part)
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/GB 99/02833

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box I.2

Claims Nos.: 1-35 (all in part)

Present claims 1-35 relate to an extremely large number of possible polymer types. Support within the meaning of Article 6 PCT and/or disclosure within the meaning of Article 5 PCT is to be found, however, for only a very small proportion of the polymers claimed. In the present case, the claims so lack support, and the application so lacks disclosure, that a meaningful search over the whole of the claimed scope is impossible. Consequently, the search has been carried out for those parts of the claims which appear to be supported and disclosed, namely those parts relating to the polyarylether ketones or polyarylether sulphones described in the examples of the present application.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 99/02833

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0574791 A	22-12-1993	CA 2098238 A	14-12-1993
		JP 6093114 A	05-04-1994
		US 5438082 A	01-08-1995
		US 5741408 A	21-04-1998
		US 5561202 A	01-10-1996
WO 9629360 A	26-09-1996	DE 19510026 A	26-09-1996
		DE 19545642 A	12-06-1997
		DE 19548423 A	26-06-1997
		DE 19610303 A	25-09-1997
		CA 2215911 A	26-09-1996
		EP 0815160 A	07-01-1998
		JP 11502249 T	23-02-1999
EP 0382440 A	16-08-1990	AU 4907490 A	16-08-1990
		CA 2009323 A	08-08-1990
		JP 3014041 A	23-01-1991
FR 2748485 A	14-11-1997	CA 2254086 A	13-11-1997
		EP 0897407 A	24-02-1999
		WO 9742253 A	13-11-1997
EP 0008895 A	19-03-1980	EP 0008894 A	19-03-1980
		EP 0029633 A	03-06-1981
		JP 1512209 C	09-08-1989
		JP 55036296 A	13-03-1980
		JP 63051174 B	13-10-1988
		JP 1390886 C	23-07-1987
		JP 55048222 A	05-04-1980
		JP 61036781 B	20-08-1986
		JP 1650209 C	30-03-1992
		JP 3012094 B	19-02-1991
		JP 62089730 A	24-04-1987
		JP 1584173 C	22-10-1990
		JP 59074128 A	26-04-1984
		JP 62028169 B	18-06-1987
		JP 1594860 C	27-12-1990
		JP 2017571 B	20-04-1990
		JP 61043630 A	03-03-1986
		US 4273903 A	16-06-1981
		US 4268650 A	19-05-1981
EP 0211693 A	25-02-1987	CA 1257740 A	18-07-1989
		JP 62116628 A	28-05-1987
		US 4774311 A	27-09-1988
EP 0932213 A	28-07-1999	NONE	

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C 0 8 G 75/20		C 0 8 G 75/20	
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	E
			P
	8/10	8/10	
// C 0 8 L 73:00		C 0 8 L 73:00	
(31) 優先権主張番号	9 9 1 3 5 7 2. 5		
(32) 優先日	平成11年6月11日(1999. 6. 11)		
(33) 優先権主張国	イギリス (GB)		
(81) 指定国	EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW		
(72) 発明者	チャーノック、ピーター イギリス国 FY6 7TH ランカシャー ポールトンレーファイルド エルバ ンストン ロード 7		
(72) 発明者	ケミッシュ、デイビッド ジョン イギリス国 PR4 0WG ランカシャー プレストン ウッドプランプトン ホ イットル グリーン 10		
(72) 発明者	スタニランド、フィリップ アンソニー イギリス国 TS12 2TR クリーブラ ンド ソルトバーン バイザシーブ ロートン フォスター ストリート 3		
(72) 発明者	ウィルソン、ブライアン イギリス国 PR3 1JG ランカシャー ガースタング カバス ホワイトリ ー 1		

F ターム (参考) 4D006 GA41 HA41 KB01 MA03 MC61X
 PB17 PB66 PC80
 4F071 AA51 AA64 AA75 AA76 AA78
 AG34 AG36 AH15 FA05 FB06
 FC01
 4J005 AA24 AA25 BB01 BD02 BD06
 4J030 BA03 BA09 BA42 BA43 BB46
 BB52 BC02 BD03 BF13 BG04
 BG10 BG23
 5H026 AA06 CC03 CX05 EE18

【要約の続き】

